IGM86-304-352
CNRC 26287

ÉMAILLAGE DIRECT DE L'ACIER 1006 CALMÉ À L'ALUMINIUM

RAPPORT FINAL

D. NOËL, R. MATTHIEU, C.P. VIJAYAN, J.-J. HECHLER

Institut de génie des matériaux (IGM)
Conseil national de recherches du Canada (CNRC)
75, boul. de Mortagne
Boucherville, Québec, Canada J4B 6Y4

Juin 1986

PREFACE

Ce rapport énumère tous les résultats obtenus dans le cadre du projet sur l'émaillage direct de l'acier 1006 calmé à l'aluminium fabriqué par Sidbec-Dosco. Le premier chapitre résume les conclusions obtenues durant ce travail et les chapitres suivants sont consacrés aux rapports internes et publications qui permettront au lecteur d'examiner plus en profondeur les résultats.

Les auteurs aimeraient remercier les personnes suivantes pour l'aide technique ainsi que les discussions et suggestions apportées durant ce travail: P. Hastings et R. Decelles de Sidbec-Dosco; S. McMillan de l'Université Concordia; B. Harvey, A. Pilon, D. Simard et R. Thibau de l'Institut de génie des matériaux.

TABLE DES MATIÈRES

1.0 RÉSUME ET CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE 1

1.1- Émaillage uni-couche (direct-on) de l'acier bas-carbone calmé à l'aluminium 2

1.2- Étude des nouveaux émaux pour émaillage direct des aciers bas-carbone 3

1.3- Étude de la perméation d'hydrogène dans l'acier 1006 calmé à l'aluminium 4

2.0 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE 6

2.1- Composition de l'émail 6

2.2- Méthode industrielle d'émaillage 6

2.2.1 Émail 6

2.2.2 Types d'acier 8

2.2.3 Processus "direct-on" 9

2.3- Étude des réactions et transformations à l'interface métal-émail 9

2.4- Influence des microconstituants de la matrice 12

2.5- Conclusion 13

2.6- Références 15

3.0 PRÉPARATION DE SURFACE POUR L'ÉMAILLAGE UNI-COUCHE DE L'ACIER 1006 CALMÉ À L'ALUMINIUM 17

3.1- Sommaire 17

3.2- Introduction 18

3.3- Générique sur l'émaillage 19

3.4- Modifications permettant l'émaillage direct (direct-on) de l'acier bas-carbone calmé à l'aluminium 21

3.4.1- Mise au point des montages expérimentaux de traitement de surface et des cuisson en laboratoire 21

3.4.1.1- Traitements chimiques de préparation de la tôle 21

3.4.1.2- Déposition de l'émail 22

3.4.1.3- Reproduction du cycle de cuisson 22

3.4.2- Influence de la préparation chimique de la tôle sur ces caractéristiques de surface 23

3.4.2.1- Réactions mises en jeu 23

3.4.2.2- Rugosité de surface produite par le décapage de la tôle 25

3.4.2.2.1- Acier bas-carbone calmé à l'aluminium 25

3.4.2.2.2- Acier effervescent décarburé 28

3.4.2.3- Examen microscopique de la surface engendrée par le décapage de la tôle 32

3.4.3- Émaillage direct (Direct-on) 32

3.4.3.1- Émaillage direct de la tôle d'acier décarburé.. 32

3.4.3.1.1- Influence des dissolutions d'acier et de la déposition de nickel 34

3.4.3.1.2- Influence de l'épaisseur de l'émail 34

3.4.3.1.3- Commentaires concernant l'émaillage direct de l'acier décarburé 39

3.4.3.2- Émaillage de la tôle 1006 calmé à l'aluminium.. 39

3.4.3.2.1- Influence de la dissolution d'acier dans l'acide 39

3.4.3.2.2- Influence du dépôt de nickel 42

3.4.3.2.3- Influence de la variation de l'épaisseur de l'émail 42

3.4.3.2.4- Commentaires concernant l'émaillage direct de l'acier 1006 calmé à l'aluminium 47

3.4.3.3- Émaillage direct de la tôle grenaillée 47

3.4.3.4- Examen de la micrographie des tôles émaillées 52

3.4.3.4.1- Examen de la porosité résiduelle de l'émail 52

3.4.3.5- Étude de la distribution des carbures en surface selon différentes techniques d'observation 54

3.4.3.5.1- Microscopie optique 54

3.4.3.5.2- Microscopie optique avec révélateur de carbure au picrate de sodium 60

3.4.3.5.3- Microscopie électronique à balayage 60

3.4.3.6- Les causes possibles du bullage catastrophique 60

3.4.4- Résumé des résultats d'émaillage direct de l'acier 1006 calmé à l'aluminium 61

3.4.4.1- Reproductibilité des qualités d'émaillage des tôles traitées 62

3.4.4.2- Porosité résiduelle 62

3.4.4.3- Modification du temps d'immersion pour les traitements 65

3.5- Étude des nouveaux émaux afin d'émailler les aciers bas-carbone directement 65

3.5.1- Influence du type d'acier utilisé 67

3.5.1.1- Qualités d'acier examinées 69

3.5.2- Méthodes d'émaillage examinées 71

3.5.2.1- Techniques de préparation de ces nouvelles méthodes d'émaillage 71

3.5.2.1.1- Traitement chimique de l'acier.. 71

3.5.2.1.2- Application du revêtement d'émail 73

3.5.2.1.3- Cuisson des tôles émaillées..... 73

3.5.3- Évaluation des tôles émaillées selon ces différentes méthodes 77

3.5.3.1- Adhérence de l'émail à la tôle émaillée..... 77

3.5.3.1.1- Méthode Direct-on..... 77

3.5.3.1.2- Méthode B7..... 77

3.5.3.1.3- Méthode Uni-Process..... 79

3.5.3.2- Esthétique de la tôle émaillée..... 79

3.5.3.2.1- Examen à contre-jour des tôles émaillées..... 79

3.5.3.2.1.1- Méthodes Direct-on..... 79

3.5.3.2.1.2- Méthodes B7..... 79

3.5.3.2.1.3- Méthodes Uni-Process.... 81

3.5.3.2.2- Examen de la porosité ouverte de surface 81

3.5.3.2.2.1- Méthodes Direct-on..... 84

3.5.3.2.2.2- Méthode d'émaillage en deux couches et deux cuissons (B7)..... 87

3.5.3.2.2.3- Méthode d'émaillage en deux couches et une seule cuisson (Uni-Process)... 87

3.5.3.2.3- Étude de la microstructure des tôles émaillées..... 87

3.5.3.2.3.1- Microstructure des tôles émaillées par la méthode Direct on 88

3.5.3.2.3.2- Microstructure des tôles émaillées par la méthode (B7)..... 89

3.5.3.2.3.3- Microstructure des tôles émaillées par la méthode Uni-Process..... 89

3.5.4- Étude de la résistance à l'écaillement en trace d'ongle..... 90

3.5.4.1- Méthode du cyclage thermique..... 90

3.5.4.2- Méthode d'attente..... 90

3.5.5- Résumé des résultats d'émaillage obtenus par l'utilisation de ces différents émaux..... 92

3.6- Conclusion..... 92

3.7- Suggestions concernant la poursuite au projet (janvier 1982)..... 93

3.8- Références..... 95

4.0 DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE DANS L'ACIER 1006 CALMÉ À L'ALUMINIUM 96

4.1- Résumé..... 96

4.2- Introduction..... 96

4.3- Procédure expérimentale..... 97

4.4- Analyse des données..... 99

4.5- Résultats et discussions..... 102

4.5.1- Coefficient de diffusion..... 102

4.5.2- Variation du courant de chargement..... 107

4.5.3- Variation du pourcentage d'écrouissage..... 107

4.6- Conclusion..... 118

4.7- Références..... 118

5.0 ÉMAILLAGE DIRECT DE L'ACIER 1006 CALMÉ À L'ALUMINIUM: PRÉPARATION DE SURFACE ET PIÉGEAGE DE L'HYDROGÈNE 121

5.1- Resumé..... 121

5.2- Introduction..... 121

5.3- Procédure expérimentale..... 123

5.3.1- Perméation d'hydrogène..... 123

5.3.2- Préparation de la tôle d'acier avant émaillage 124

5.3.3- Émaillage..... 125

5.3.4- Évaluation de l'adhérence à l'émail..... 125

5.3.5- Évaluation de l'esthétique de l'émail..... 125

5.4- Analyse des données des essais de perméation..... 126

5.5- Résultats et discussions..... 127

5.6- Conclusion..... 140

5.7- Références..... 141

ANNEXES

A- Calcul du facteur d'expansion dans l'émail..... 144

B- Influence des microconstituants de l'acier sur l'émaillage... 145

C- Détails de la préparation des tôles à émailler..... 147

D- Comptage du nombre de pics..... 149

E- Types d'acier étudiés..... 151

F- Résultats d'émaillage..... 157

G- Détails concernant l'évaluation qualitative de l'adhérence et de l'esthétique de l'émail..... 162

H- Paramètres de préparation pour la tôle grenaillée..... 168

I- Détails concernant les méthodes d'émaillage..... 170

J- Détails concernant l'application des émaux..... 172

K- Macrophotographies et microporosité des tôles d'acier émaillées 174

L- Macrophotographies montrant l'adhérence après impact des différents couples acier-émail..... 224

M- Détermination du rapport d'épaisseur d'émail de finition sur émail de base pour obtenir les qualités optimales d'adhérence de l'émail Uni-Process sur des tôles pré-rouillées..... 229

1.0 RESUME ET CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE

L'émaillage consiste à appliquer un revêtement minéral et vitrifié sur une surface métallique dans un but de protection et/ou de décoration. Le procédé classique d'émaillage nécessite l'application de deux couches d'émail ainsi que deux cuissons. Cependant, l'augmentation des coûts d'énergie nécessaire à la cuisson de l'émail, ainsi que des normes gouvernementales plus sévères concernant la pollution de l'environnement, ont forcé les producteurs à mettre au point un procédé d'émaillage uni-couche plus économique mais qui demande un acier décarburé (procédé "Direct-on").

La fabrication de l'acier décarburé nécessite des recuits en bobines expansées pour éliminer les carbures de fer. Cette technologie exige des investissements importants pour le producteur. L'objectif de ce projet consistait à trouver une méthode de préparation de la surface de l'acier 1006 calmé à l'aluminium, fabriqué par Sidbec-Dosco, permettant l'émaillage direct de la tôle. Ce type d'acier étant non décarburé, il génère plusieurs défauts dans le revêtement et n'est pas recommandé pour l'émaillage.

Ce travail se divise en deux parties:

1° - préparation de la surface de la tôle d'acier pour l'émaillage uni-couche;

2° - étude de la perméation de l'hydrogène dans l'acier et relation avec la qualité de l'émaillage.

Dans cette section, les conclusions concernant ces travaux sont données et par la suite, on retrouvera la description détaillée des résultats obtenus sous forme de rapports préliminaires ou publications.

1.1 Émaillage uni-couche (direct-on) de l'acier bas-carbone calmé à l'aluminium

La déposition de l'émail sur une tôle d'acier nécessite les traitements suivants:

1° - dégraissage alcalin;
2° - décapage acide;
3° - nickelage;
4° - neutralisation;
5° - déposition de l'émail.

La qualité de l'émaillage a été évaluée par rapport à l'adhérence et l'esthétique de l'émail. Ces paramètres ont été étudiés en fonction de la quantité d'acier dissous lors du décapage acide, de la quantité de nickel déposé à la surface du métal et de l'épaisseur de l'émail.

Pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium, la surface de l'acier doit être préparée de la façon suivante:

- 40 - 65 g/m^2 d'acier dissous;
- 1.0 - 1.1 g/m^2 de nickel déposé;
- 100 - 110 µm d'épaisseur pour l'émail après cuisson.

Même si ces traitements permettent un émaillage adéquat de l'acier 1006 calmé à l'aluminium, il demeure que la porosité résiduelle en surface de l'émail est encore trop élevée. L'hypothèse retenue pour expliquer ce phénomène est la libération de l'hydrogène contenu dans l'acier lors du refroidissement après la cuisson de l'émail et/ou l'oxydation d'agglomérats de carbure en surface après décapage acide. Le problème de l'hydrogène sera discuté plus en profondeur dans la troisième section.

1.2 Étude des nouveaux émaux pour émaillage direct des aciers bas-carbone

Depuis quelques années, de nouveaux émaux ont été développés pour émailler les aciers bas-carbone. Quatre méthodes d'émaillage ont été étudiées (Chapitre 3):

- Direct-on humide
- B_7 humide
- Direct-on sèche (déposition électrostatique)
- Uni-Process (déposition électrostatique).

Ces émaux ont été étudiés sur trois types d'acier bas-carbone (~ 0.05%C) calmé à l'aluminium:

- température de bobinage: 540°C (grains pancakes, carbures fins)
- température de bobinage: 695°C (grains polygonaux, carbures fins)
- température de bobinage: 715°C (grains pancakes, carbures massifs)

ainsi que sur deux types d'acier effervescent:

- décarburé
- Enamelling Iron.

Comme auparavant, la qualité de l'émaillage a été évaluée par rapport à l'adhérence et l'esthétique. L'emploi des nouveaux émaux (B_7 et Uni-Process) donne sur toutes les qualités d'acier examiné de bonnes à d'excellentes qualités d'adhérence et d'esthétique. La variation de la microstructure et de la dimension des carbures pour les aciers calmés à l'aluminium n'introduisent pas de modifications importantes du réseau d'émail produit. Toutefois, la méthode Uni-Process a montré une certaine faiblesse vis-à-vis la présence de points noirs à la surface de la tôle.

Par la méthode conventionnelle d'émaillage direct, on a remarqué que l'obtention d'une qualité esthétique produit une diminution des qualités d'adhérence de l'émail. L'acier 1006 calmé à l'aluminium possédant des

carbures fins et des grains polygonaux donne le meilleur couple esthétique-adhérence. Ce type d'acier exige toutefois une teneur d'aluminium plus faible que celle obtenue généralement pour les aciers coulés en continu.

Économiquement, l'utilisation des émaux Uni-Process ou B_7 nécessite un déboursé plus élevé que les émaux de base conventionnels. Toutefois, l'élimination de certains traitements chimiques polluants peut éventuellement compenser pour ce montant additionnel.

1.3 Étude de la perméation d'hydrogène dans l'acier 1006 calmé à l'aluminium

L'émaillage uni-couche (Direct-on) de l'acier 1006 calmé à l'aluminium permet d'obtenir une adhérence et une esthétique acceptable mais il demeure une porosité résiduelle trop élevée en surface de l'émail. L'hypothèse que celle-ci soit due en partie à la libération de l'hydrogène lors du refroidissement de l'émail a été envisagée.

La diffusion de l'hydrogène dans l'acier 1006 calmé à l'aluminium a été étudiée par la technique électrochimique de perméation de l'hydrogène. Dans cette méthode, une membrane métallique est polarisée cathodiquement pour produire de l'hydrogène sur un côté. Sur l'autre côté de la membrane, le potentiel est maintenu suffisamment anodique pour oxyder tout l'hydrogène sortant de la membrane. La concentration d'hydrogène absorbé irréversiblement est calculée à partir du courant anodique qui est une mesure directe du taux de diffusion de l'hydrogène dans l'acier.

Pour les aciers bas-carbone calmés à l'aluminium, les coefficients de diffusion de l'hydrogène sont voisins de $7X10^{-6}$ cm^2/sec et sont reproductibles à 10% avec l'addition de thiourée dans le compartiment cathodique. Le coefficient de diffusion augmente avec l'augmentation du rapport Al/N. Ce phénomène a été relié à l'anisotropie de l'acier et à la grosseur des

grains. Une augmentation du rapport Al/N cause une diminution de l'anisotropie. Les grains étant moins orientés dans la direction [111], la diffusion de l'hydrogène est facilitée. L'examen des microstructures montre aussi une diminution de la taille des grains lorsque le rapport Al/N augmente. Ce phénomène peut aussi contribuer à faciliter la diffusion de l'hydrogène.

La présence de pièges irréversibles pour l'hydrogène a été montrée dans les aciers calmés à l'aluminium. La concentration d'hydrogène absorbé irréversiblement augmente avec la teneur en azote et le pourcentage de réduction de l'acier. De plus, la quantité d'hydrogène absorbé est plus élevée pour un acier décarburé que pour un acier calmé à l'aluminium.

En relation avec l'émaillage uni-couche, il a été montré qu'un acier calmé à l'aluminium pouvant absorber une quantité plus grande d'hydrogène irréversible permettra d'obtenir une porosité résiduelle en surface de l'émail plus faible. La précipitation de nitrure d'aluminium et la présence de carbures fins dans l'acier 1006 calmé à l'aluminium augmente la quantité d'hydrogène absorbé irréversiblement.

2.0 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Composition de l'émail

Les émaux sont majoritairement constitués de trois oxydes (1) qui sont normalement le Na_2O, le B_2O_3 et le SiO_2 (2) (tableau 2.1). Cependant, on peut remplacer une partie du Na_2O par le K_2O et le B_2O_3 par Al_2O_3 afin de modifier les propriétés physiques sans trop changer les propriétés chimiques de l'émail. D'autres oxydes comme ceux décrits au tableau 2.2 peuvent être employés pour modifier certaines propriétés. Toutefois, il faut examiner l'influence créée par chaque nouvelle addition d'oxyde sur les variations d'expansion thermique, la résistance au choc thermique et mécanique ainsi qu'à la diffusion et à la température de fluidification qui influent beaucoup sur l'adhérence. Le mélange de ces oxydes produit une solution homogène résistante à la corrosion chimique et à l'usure mécanique, mais l'intérêt premier de ces émaux est de produire une couche qui adhère bien aux métaux. Il importe de bien choisir les composantes de l'émail afin de minimiser la différence d'expansion thermique entre le métal et l'émail (2,3). Le calcul théorique qui permet d'évaluer la valeur du coefficient d'expansion pour les émaux est connu (4) et un exemple est donné dans l'annexe A. L'adhésion émail-métal qui est produite à l'interface par la formation de liaisons chimiques et structurelles (5) dépend très peu du mouillage de la surface par l'émail fluidifié (1).

2.2 Méthode industrielle d'émaillage

2.2.1 Émail

Il existe principalement deux types de déposition d'émail qui sont, par ordre d'importance: la déposition par voie humide et la déposition par voie sèche. Selon la méthode utilisée, les oxydes du mélange doivent avoir une granulométrie bien définie.

La méthode de déposition par voie humide nécessite une suspension homogène dont le rapport de décantation en fonction du temps doit être minimisé. La composition de la suspension en oxydes varie aussi selon les

Tableau 2.1: Composition des émaux de masse et de converture (2).

Melted-Oxide Compositions of Frits for Ground-Coat Enamels for Sheet Steel

Constituent	Composition, %: Regular blue-black enamel	Alkali-resistant enamel	Acid-resistant enamel	Water-resistant enamel
SiO_2	33.74	36.34	56.44	48.00
B_2O_3	20.16	19.41	14.90	12.82
Na_2O	16.74	14.99	16.59	18.48
K_2O	0.90	1.47	0.51	...
Li_2O	...	0.89	0.72	1.14
CaO	8.48	4.08	3.06	2.90
BaO	9.24	8.59	...	...
ZnO	...	2.29	...	...
Al_2O_3	4.11	3.69	0.27	...
ZrO_2	...	2.29	...	8.52
TiO_2	...	...	3.10	3.46
CuO	...	...	0.39	...
MnO	1.43	1.49	1.12	0.52
NiO	1.25	1.14	0.03	1.21
Co_2O_3	0.59	1.00	1.24	0.81
P_2O_5	1.04	...	...	0.20
F	2.32	2.33	1.63	1.94

Melted-Oxide Compositions of Frits for Cover-Coat Enamels for Sheet Steel

Constituent	Composition, %: Titania white enamel—Fused at 1300 F	Titania white enamel—Alkali-resistant	Weather-resistant blue enamel
SiO_2	41.55	43.10	43.97
B_2O_3	12.85	13.81	6.51
Na_2O	7.18	5.99	13.83
K_2O	7.96	10.12	0.21
Li_2O	0.59	0.57	2.37
CaO	...	...	2.68
PbO	...	...	14.98
ZnO	1.13	...	...
Al_2O_3	...	...	0.43
ZrO_2	...	2.05	...
TiO_2	21.30	19.39	5.86
P_2O_5	3.03	0.54	...
Co_2O_3	...	...	3.72
F	4.41	4.43	5.46

Tableau 2.2: Liste des additifs aux émaux de masse et de converture (2).

Mill Additions for Wet-Process Enamel Frits for Sheet Steel and Cast Iron

Addition material	Amount added, %	Effect of addition
Clay	2 to 8	Suspends glass; increases set; hardens bisque.
Bentonite	0 to ½	Suspends glass; increases set; hardens bisque.
Borax	0 to ¾	Stabilizes suspension.
Gum tragacanth	0 to 1/16	Hardens bisque.
Alginates	0 to 1/16	Hardens bisque.
Urea(a)	0 to 1	Reduces tearing.
Sodium nitrite(a)	0 to ¾	Increases set; reduces tearing.
Magnesium carbonate	0 to ¼	Increases set; moderately hardens bisque.
Potassium carbonate(a)	0 to ½	Hardens bisque; retards poppers; reduces tearing.
Sodium aluminate	0 to ½	Moderately increases set; stabilizes suspension.
Potassium chloride(a)	0 to ½	Increases set.
Potassium nitrite(a)	0 to ¾	Strongly increases set; reduces tearing.
Potassium nitrate	0 to ¼	Slightly increases set.
Tetrasodium pyrophosphate(a)	0 to ½	Strongly decreases set.
Lithium titanate	0 to 2	Fluxes enamel for lower firing temperature.
Zinc oxide	0 to 2	Fluxes enamel for lower firing temperature.
Formaldehyde(a)	0 to 1/16	Prevents bacterial growths.
Titania	0 to 3	Increases opacity.
Silica	0 to 15	Lowers gloss; increases resistance to chemicals and heat.
Pigments	0 to 4	Produces desired color in fired enamels.
Opacifiers	0 to 4	Produces whiteness (opacity) in fired enamels.

(a) May be added to the slip after milling.

propriétés que l'on désire donner à l'émail. Ainsi, pour un émaillage conventionnel avec deux couches, la composition varie selon qu'il s'agisse d'une couche de base ou de finition. La finition possède un pourcentage important de colorants et d'opacifiants pour améliorer l'esthétique de l'émail alors que la couche de base possède des oxydes de nickel et de cobalt qui améliorent l'adhérence de l'émail (2).

La particularité intéressante de la méthode de déposition par voie sèche est qu'elle permet de minimiser la formation d'oxyde de carbone provenant de la réaction entre les carbures de la matrice ferritique et l'eau provenant des oxydes hydratés de l'émail. C'est pour cette raison que la méthode par voie sèche est de plus en plus utilisée lors des procédés à une seule couche (uni-couche). Un nouveau concept de déposition a été développé par Chicago Vitrious qui utilise l'électrodéposition statique par voie sèche pour toutes les couches déposées. Il électrodépose une première couche d'oxydes inorganiques puis, directement sur celle-ci, une couche normale de finition (6).

Cependant, avant de discuter plus en détail des réactions et des transformations qui se produisent à l'interface lors de la cuisson, examinons plus spécifiquement la méthode "direct-on" ainsi que l'importance du choix de l'acier pour l'émaillage.

2.2.2 Types d'aciers

Les principaux aciers employés pour l'émaillage sont: l'acier effervescent, l'acier calmé bas-carbone et l'acier décarburé. On retrouve aussi les aciers calmés au titane et à l'aluminium qui ont des propriétés fort différentes (7). De ces types d'acier, notons qu'aucun n'est idéal pour l'émaillage industriel.

Les propriétés mécaniques de l'émail sur des aciers décarburés laissent à désirer car la variation des contraintes provenant de l'augmentation de la dimension des grains de la matrice n'est pas minimisée comme dans les autres cas par la présence de carbures aux joints de grain (8).

La réaction des carbures entraînent des défauts dans l'émail puisque les bulles produites ne peuvent, durant le court laps de temps du processus de cuisson, être libérées de l'émail. Ces bulles ou crevasses, selon la dimension des carbures, peuvent être néfastes vis-à-vis de la qualité de l'émail (9,10,11). L'acier calmé au titane produit la meilleure qualité d'émail mais il n'est pas économiquement exploitable pour les revêtements courants. L'acier calmé à l'aluminium favorise le "fishscaling" et le "boiling" même lorsqu'il est décarburé. L'acier effervescent est en voie de disparition à cause des méthodes nouvelles d'obtention des aciers par coulée continue.

2.2.3 Processus "Direct-on"

Maintenant, on utilise principalement pour le processus "Direct-on" les aciers effervescents décarburés. On traite ces aciers pour les nettoyer et les recouvrir d'une couche de nickel ou de cobalt. Puis, on dépose l'émail de finition par-dessus cette couche intermédiaire et l'on cuit la pièce selon un cycle de cuisson conventionnel (1,2,4). La couche intermédiaire favorise les liens métal-métal et/ou oxyde-oxyde pour permettre une bonne adhérence de l'émail.

2.3 Études des réactions et transformations à l'interface métal-émail

Les transformations indispensables à un bon émaillage se produisent à l'interface métal-émail. Pour obtenir une bonne adhérence émail-métal, il est important qu'il y ait aussi bien continuité des structures atomiques qu'électroniques à travers cette couche de transition (5).

Ces continuités sont produites par la présence du métal de la matrice oxydé et de certains oxydes réduits à l'intérieur de cette interface. Comme on voit à la figure 2.1, le fer s'oxyde et se dissout à travers l'interface et, subséquemment, pénètre l'émail. Inversement, l'oxyde réduit diffuse pour pénétrer dans la matrice métallique (5,12,13,14). Selon quelques auteurs, il y a aussi formation d'un alliage entre le nickel (ou le cobalt) et le fer de la matrice (5,12,15):

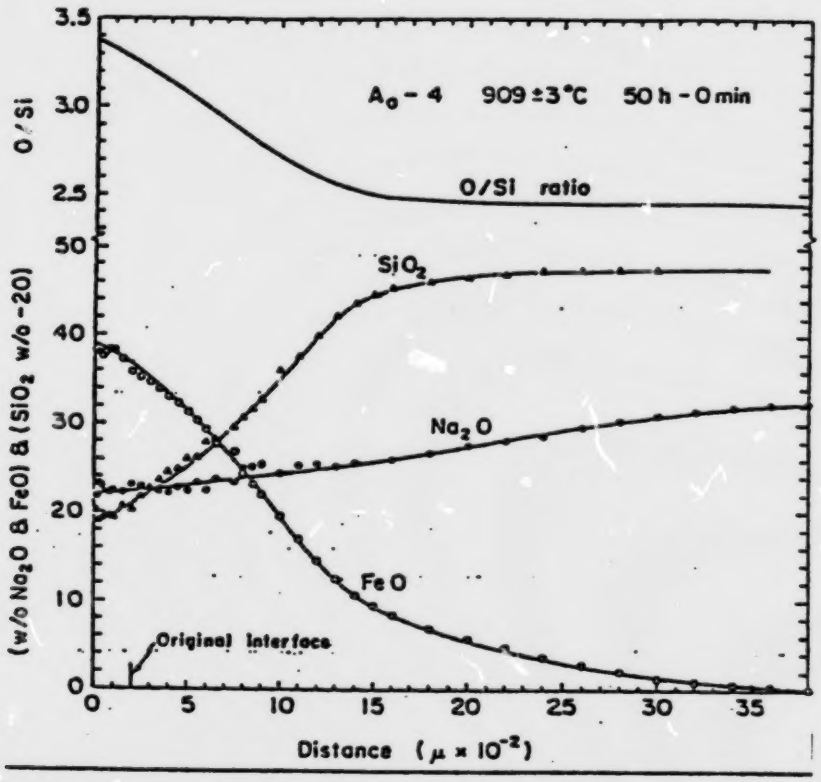


Figure 2.1 Concentration profiles of FeO, Na_2O and SiO_2 in a cross-section of a FeO-sodium disilicate glass couple heated at 909 C for 50 hrs.

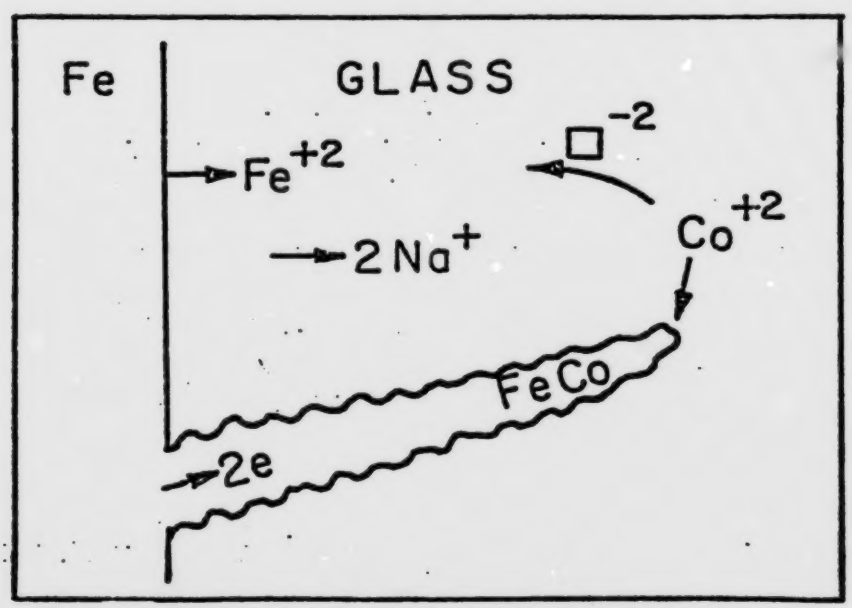


Figure 2.2 Schematic illustrating mechanism for dendrite formation, based on galvanic cell type of reaction.

$$2\ Fe + Co^{+2} \rightleftharpoons 2Fe^{+2} + Co$$

$$(1 - x)\ Fe + xCo \rightleftharpoons Fe_{(1-x)}Co_{(x)}$$

Il y a alors formation de dendrite à la surface et ces projections servent à améliorer l'adhérence (figure 2.2).

Il y a donc deux cinétiques qui contrôlent la formation de l'interface et qui influencent l'adhérence. Il y a l'oxydation de la surface métallique avant la fluidification de l'émail et la diffusion de la couche d'oxyde métallique à travers l'interface. Durant cette dernière étape, l'oxydation du métal devient plus lente et les réductions et diffusions de certains constituants de l'émail ont lieu (5,16), par exemple:

$$xFe + Na_2Si_2O_5 \rightleftharpoons Na_{2-2x}Fe_xSi_2O_5 + 2xNa\uparrow(\text{ou } Na)_{matrice}$$

En effet, tant qu'elle ne sature pas l'émail, la quantité d'oxyde métallique crée une augmentation d'adhérence qui est proportionnelle à la quantité d'oxyde dissoute. Par contre, lorsqu'il y a surabondance d'oxyde, il y a une perte d'adhérence (2). On peut contrôler cette oxydation en agissant sur les températures de cuisson et de fluidification de l'émail car, lorsque l'émail est fluidifié, la cinétique de l'oxydation est diminuée (14).

Le problème majeur demeure la formation de bulles ou défauts dûs aux gaz dégagés lors de la cuisson et emprisonnés lors de la solidification de l'émail. L'oxydation de la surface métallique est nécessaire à l'adhérence mais nuisible aux propriétés mécaniques de l'émail par la formation des bulles qu'elle crée. Donc, on ne peut rechercher à empêcher l'oxydation du métal sans nuire à l'émaillage. Les recherches ont ainsi porté sur les conditions et les réactions qui produisent ces défauts. Les bulles sont crées par l'oxydation des carbures de fer avec certains composés de l'émail pour produire du monoxyde de carbone CO et de l'hydrogène H_2:

$$Fe_3C + 4H2O \rightleftharpoons 3FeO + CO\uparrow + 4H_2\uparrow$$

La principale réaction à se produire est celle qui utilise l'eau résultant de la décomposition des complexes qui forment l'émail à basse température. La présence de la couche de cobalt ou de nickel permet un contact métallique tout en négligeant les défauts dûs à l'oxydation de ces carbures par l'eau prisonnière de l'émail. Nakagawa (17) a démontré qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche de nickel ou de cobalt produit une augmentation d'adhérence.

Woodhouse et Nediljkovic (18) favorisent plutôt la déposition de nickel métallique par vaporisation sur le métal (flash) comme première étape au lieu de la déposition par voie humide conventionnelle sur des aciers bas-carbone. La couche ainsi déposée empêche le transport des ions de fer faiblement oxydés mais accélère la diffusion des ions hautement oxydés. Il semble que l'adhérence et les qualités de l'émail en soient rehaussées.

2.4 Influence des microconstituants de la matrice

Les microconstituants de la matrice métallique jouent des rôles importants pour l'émaillage. Il est inutile de rediscuter l'importance des carbures mais il est intéressant de remarquer que les autres constituants tels que l'aluminium, le chrome, le manganèse, etc... ont aussi des effets prédominants sur la qualité de l'émaillage. Leurs influences sont résumées à l'annexe B et permettront d'entrevoir la difficulté quant au choix des propriétés à obtenir pour l'émaillage (19).

Zakharova et collaborateurs (20) ont montré que l'adhésion est favorisée par la présence de grains de faible dimension dans la matrice. De plus, ils ont remarqué que la formation des liens avec l'interface était favorisée aux joints de grain et donc, on peut formuler l'adhésion comme étant:

$$\text{Adhésion } \alpha \frac{(\Sigma \text{ longueur des joints de grains})}{\text{Unité de surface}}$$

Il est important de noter que la dimension des carbures qui ne sont pas à la surface de l'acier ne joue aucun rôle lors de l'émaillage. Seule la dimension des carbures superficiels est déterminante sur l'adhérence de l'émail. De plus, l'importance des défauts produits dépend de la fluidité de l'émail, de la présence des points chauds ou froids dans le four et du temps de cuisson de la pièce.

La dimension de ces grains peut être modifiée par la variation du pourcentage de déformation durant le laminage à froid et selon le recuit de la tôle. Levine (8) a étudié cette influence et il a déterminé qu'il existait un point critique qui varie selon le type de l'acier, le degré de déformation, la température et le temps d'émaillage. A cette étape, il faut noter que le formage de la tôle d'acier est plus difficile lorsque l'écrouissage de la tôle est plus important.

Il existe d'autres facteurs qui peuvent nuire à l'émaillage de la tôle. Par exemple, la présence d'un dépôt de sulfate à la surface du métal produit une écume sulphatante soluble à l'eau après cuisson. L'atmosphère du four doit être contrôlée afin que le taux d'humidité soit plus bas qu'un point de rosée de 40°C et que le pourcentage de soufre soit nul. Le soufre produit une perte d'éclat de l'émail en plus de provoquer de légères imperfections. Le temps, lors du nettoyage de l'acier, joue aussi un rôle important sur le problème de "fishscaling".

2.5 Conclusion

Il ressort de cette recherche bibliographique qu'on peut améliorer l'émaillage des tôles d'acier par différents moyens. On peut modifier la microstructure afin de minimiser la dimension des carbures et des grains de la matrice métallique. Une connaissance plus poussée de l'interface métal-émail ainsi que des réactions qui s'y produisent semble nécessaire à la production d'un bon émaillage. Nous croyons que la présence de la couche de nickel sélectionne les réactions favorables afin de maximiser l'adhérence et élimine celles qui pourraient nuire à l'émaillage.

Ce sont les raisons pour lesquelles nous comptons examiner les modifications de la couche de nickel afin d'augmenter la sélectivité de celle-ci. A court terme, nous étudierons l'influence de l'épaisseur de cette couche déposée sur une tôle d'acier bas-carbone calmé à l'aluminium non décarburé. Nous étudierons aussi la porosité de la couche et la possibilité de modifier cette porosité (déposition par flamme ou plasma de nickel métallique). Eventuellement, cette modification sera suffisante pour améliorer sa sélectivité.

En plus, nous pourrions examiner la nouvelle méthode développée par Chicago Vitrious pour déposer, par électrostatique, les couches de base et d'émail sur des aciers bas-carbone conventionnels. Leur méthode est à 100% anhydre et les deux couches sont appliquées l'une sur l'autre sans étape de séchage ou de cuisson. Par cette méthode, on élimine la majorité des traitements de nettoyage que l'on fait subir aux aciers car, il semble que même pour un acier bas-carbone, il n'y a qu'un simple dégraissage avant dépôt de la couche de base. Toutefois, un point reste obscur, c'est l'effet de l'humidité lors de la cuisson.

On pourra aussi examiner la variation du cycle de cuisson qui peut changer énormément les conditions et les cinétiques des réactions mises en cause:

1.- Cuisson par induction ou par micro-onde;

2.- Déposition par chalumeau ou plasma.

2.6 Références

(1) A.I. Andrews
Porcelain Enamels, 2nd ed.
Guarrard Press, 1961.

(2) ASM Metals Handbook, 8th, 1964

(3) V.E. Mishel, B.Z. Devyner
Glass Ceramic, 32, 5-6.

(4) E.E. Bryant
Porcelain Enameling Operation
Ferro Corp, Cleveland, 1953

(5) J.A. Pask
Porcelain Enamel Inst. Tech. Forum Proc., October 1971.

(6) Obrzut J.J.
Iron Age, Décembre 1976, pp. 60-61.

(7) Rapport interne de Sidbec-Dosco
L'émaillage (Projet F-108-3), 1976.

(8) A. Levine, L. Mair
Porcelain Enamel Institute, (1965) 27.

(9) M.C. Kapchok
Metal Progress, March 1965.

(10) D.J. Blickwede
Ceramic Bulletin, 2 (1973) 52.

(11) D.A. Toland
Porcelain Enamel Inst. Tech. Forum Proc., (1976) 29.

(12) J.F. Uhler
Appliance, 5 (1971) 28.

(13) D. Koleva, W.D. Schultz
Silikattechnik, 3 (1973) 24.

(14) M.N. Kondakova
Zhurnal Purlodnoi Spectroskopii, 2 (1977) 27.

(15) F.K. Aleinikov, M.G. Aszovkiva, E. Podkletnov
Inst. Chem. Technol. Lict. TST Morslu, 1 (1977) 98.

(16) F. Aleinikovas, M. Azoukina
Lict. TSR Mosr. Alad. Darb Seve B., 6 (1976) 97.

(17) Y. Nakagawa, Y. Kusanagi, Y. Towita
Nisshim Seiko Giho, (1977) 37.

(18) J.B. Woodhouse, A.I. Nideljkovic
Nat. Conf. Elect. Probl. Anal. Proc. 7th, (1972).

(19) W. Stegmeir
Metallo ber Flache, 21 (1967) 12

(20) V.P. Zacharova, A.A. Perminov, N.S. Smirnov
Prot. Metals, 9 (1973) 3.

3.0 PRÉPARATION DE SURFACE POUR L'ÉMAILLAGE UNI-COUCHE DE L'ACIER 1006 CALMÉ À L'ALUMINIUM

3.1 Sommaire

Le but de l'étude est d'émailler directement une tôle d'acier 1006 calmé à l'aluminium, sans décarburation préalable, avec différentes méthodes d'émaillages. Nous avons examiné en particulier l'adhérence et l'esthétique du revêtement d'émail obtenu.

Nous avons examiné les possibilités de modifier la préparation de surface de la tôle pour émailler directement l'acier 1006 calmé à l'aluminium (Direct-on) ou d'utiliser de nouveaux types d'émaux.

Il a été démontré que la modification de la préparation de la surface apporte une amélioration des qualités esthétiques du revêtement tout en conservant une adhérence suffisante. La présence d'une fine porosité résiduelle, en surface de l'émail, n'a toutefois pas encore été éliminée.

L'emploi des nouveaux émaux a montré que ceux conçus pour émailler l'acier bas-carbone conventionnel donnaient des résultats comparables d'adhérence et d'esthétique pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium. Toutefois, la méthode la plus intéressante du point de vue économique (Uni-Process) montre esthétiquement certaines faiblesses qui seraient possiblement dues aux conditions de surface de l'acier.

Selon les résultats obtenus, on énumère les recommandations concernant la poursuite du projet ainsi que les voies intéressantes à approfondir.

Ce troisième chapitre correspond à un rapport intérimaire déposé par R. Matthieu en janvier 1982. (Projet 8351-020).

3.2 Introduction

L'émail est un revêtement constitué par un produit vitreux et incolore, appelé fondant, coloré par des oxydes métalliques qui, porté à une température convenable, fond, se solidifie et devient inaltérable. La tôle émaillée est un composite d'émail et d'acier, appliqué lorsque le milieu d'utilisation peut être assez corrosif, susceptible aux chocs thermiques et mécaniques, et qui demande une finition esthétique.

Les coûts grandissants de l'énergie pour cuire ce revêtement protecteur ainsi que les réglementations plus strictes concernant la pollution due à l'émaillerie, ont obligés les producteurs de tôles émaillées à modifier les procédés afin de minimiser soit le nombre de cuissons, soit le nombre de traitements chimiques nécessaires à la préparation de la tôle d'acier.

La méthode d'émaillage direct, en une seule couche (Direct-on), a été la première à répondre à ces nouvelles contraintes. En effet, le procédé d'émaillage ne demande qu'un seul cycle de cuisson mais il nécessite un acier décarburé.

Pour obtenir cet acier décarburé, les producteurs d'acier doivent, durant le recuit sous atmosphère oxydante, séparer chacune des spires de la bobine. Cette technique de recuit en bobines expansées, demande des investissements importants si l'on veut transformer les installations existantes. La plupart des producteurs d'acier n'ont pas le marché nécessaire pour justifier de tels déboursés et c'est la raison pour laquelle il semble intéressant d'examiner la possibilité d'utiliser des aciers non décarburés pour l'émaillage direct. L'acier bas carbone utilisé lors de cette étude est un acier calmé à l'aluminium (1006) produit par Sidbec Dosco Ltée. Dans un premier temps, nous avons modifié la méthode de préparation de la surface qui est utilisée lors de l'émaillage direct de la tôle. Puis, on a étudié ses effets sur l'adhérence et l'esthétique du revêtement. Parallèlement à cette étude, on a examiné la possibilité

d'émailler ce même type d'acier suivant de nouvelles méthodes d'émaillage, dont la méthode de déposition électrostatique "Uni-Process", développée pour émailler les aciers bas-carbone.

3.3. Générique sur l'émaillage

L'émaillage met en jeu plusieurs facteurs physiques et chimiques qui permettent la formation d'une couche d'émail résistante, adhérente et esthétique. L'acier est recouvert à l'aide de deux couches d'émail superposées ayant différentes fonctions. Les émaux de base, riches en oxyde de cobalt et/ou de nickel, fournissent une adhérence excellente mais l'esthétique de cette couche, colorée par l'emploi de ces oxydes, n'est pas suffisante. On applique donc sur celle-ci, une couche d'émail de finition qui a pour but principal de recouvrir l'émail de base pour fournir à la tôle émaillée ses qualités esthétiques et résistantes.

Pour la méthode d'émaillage direct que nous étudions, on dépose seulement une couche d'émail sur la tôle faiblement nickelée. On doit donc éliminer la formation de toutes hétérogénéités de surface qui pourraient nuire aux qualités esthétiques de la surface, tout en conservant une adhérence acceptable de l'émail sur l'acier. On conçoit les problèmes potentiels créés par cette méthode d'émaillage direct et les raisons pour lesquelles on utilise exclusivement des aciers décarburés. Cet acier minimise la présence de certains défauts de surface qui seront décrits plus loin. Le nickel déposé à la surface des tôles d'acier sert à améliorer l'adhérence en produisant une interface riche en oxydes métalliques. Les oxydes métalliques produits sont très colorés et on doit minimiser leurs quantités afin que ceux-ci restent localisés à l'interface et qu'ils n'influencent pas l'esthétique de l'émail.

Les méthodes de préparation de ces aciers et de déposition de l'émail sont décrites à l'annexe C. On peut voir sur le schéma de la figure 3.1, les détails concernant le produit émaillé obtenu.

Suspension d'émail ($40\%H_2O$) + Acier Nickelé = Séchage ($30\%^{O}F$) = Émail HYDRATE / Acier + Cuisson = (fig.1.2)

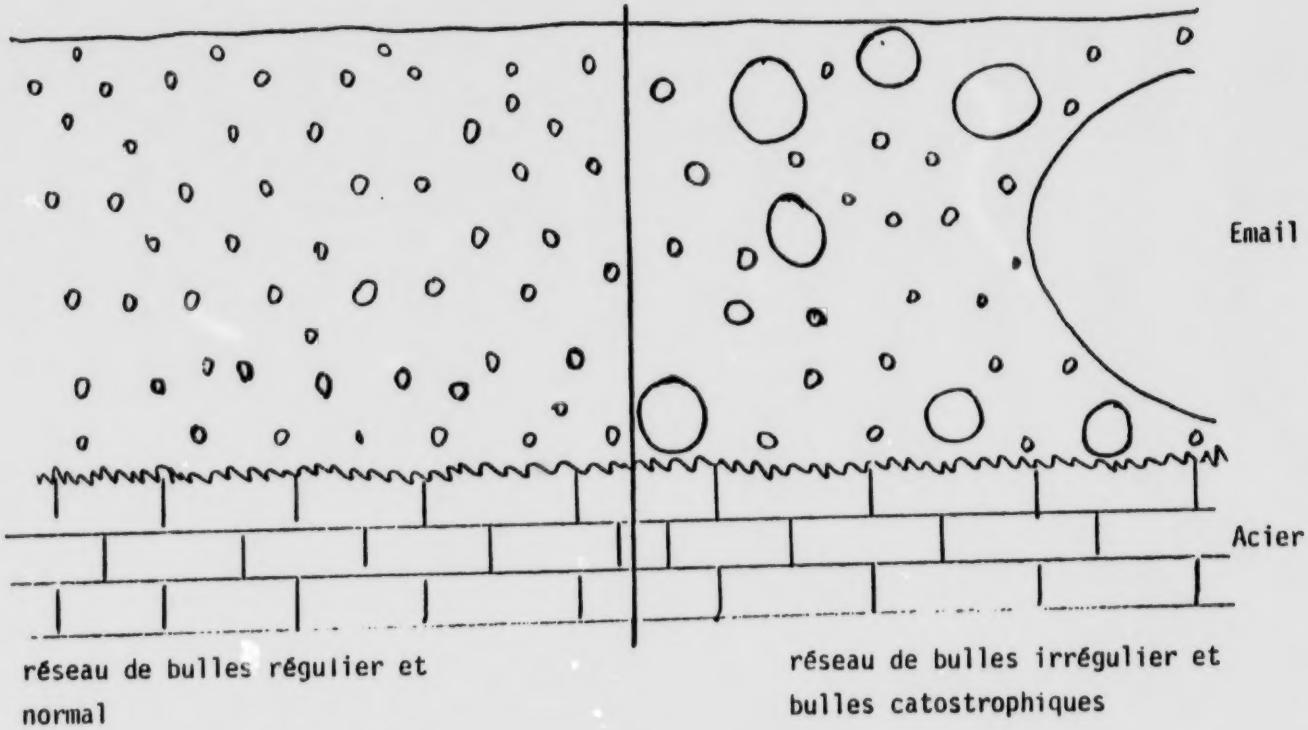


Figure 3.1: Schéma représentant les étapes d'émaillage ainsi que les réseaux de bulles idéales et inacceptables.

On remarque la présence de deux réseaux de bulles différents. Le premier est un réseau normal qui est nécessaire aux qualités mécaniques de l'émail. Il ne produit pas une porosité de surface visible à l'oeil nu. Le deuxième possède des bulles hétérogènes dont certaines ont des dimensions catastrophiques. Celles-ci peuvent produire une porosité superficielle importante qui nuit à l'esthétique de la tôle émaillée. Les bulles de ces réseaux proviennent de plusieurs sources. Initialement, il y a la porosité provenant des cavités laissées entre les particules d'émail séchées qui emprisonnent de l'air au début de la fusion de la couche superficielle de l'émail. Puis il y a la décomposition des hydrates qui libère de la vapeur d'eau qui forme directement des bulles ou qui réagissent avec le carbone de l'acier pour former des oxydes de carbone et de l'hydrogène. Il y a aussi l'hydrogène qui est absorbé avant et pendant la cuisson de l'émail et qui est libéré durant le refroidissement de l'émail. Cet hydrogène peut former des bulles qui persistent dans l'émail qui à ce stade est très visqueux.

L'acier décarburé se distingue des aciers bas carbone par sa faible teneur en carbone (élimination des bulles créés par l'oxydation des carbures de fer) et par la présence des vides internes résultant de la décarburation (sites possibles d'absorption d'hydrogène). Au cours de cette étude, nous avons modifié les conditions d'émaillage, en particulier celles de la préparation de la tôle (décapage et nickelage) dans le but de minimiser l'effet de ces caractéristiques intrinsèques de l'acier bas-carbone.

3.4 Modifications permettant l'émaillage direct (direct-on) de l'acier bas-carbone calmé à l'aluminium

3.4.1 Mise au point des montages expérimentaux de traitement de surface et de cuisson en laboratoire

3.4.1.1 Traitements chimiques de préparation de la tôle

Quatre étapes précèdent la déposition de l'émail, à savoir:

- le dégraissage alcalin permet d'enlever les huiles d'emboutissage et de protection demeurant à la surface de la tôle. L'acier n'est pas attaqué à ce stade puisque le pH est maintenu entre 9 et 12, ce qui est la zone passive du fer;

- le nickelage a pour utilité de produire, après cuisson, un bon lien mécanique entre l'acier et l'émail. Selon certains auteurs, il y a formation de dendrites (Fe-Ni) à l'interface;

- le neutralisateur (Na_2CO_3 + $Na_2B_4O_7.10H_2O$) est destiné à éliminer les dernières traces d'acide et contribue à protéger momentanément la tôle traitée de l'enrouillement.

Les détails de ces traitements tels que pratiqués par l'émailleur sont énumérés à l'annexe C et ces conditions ont pu être reproduites en laboratoire.

3.4.1.2 Déposition de l'émail

Dans un premier temps, les émaux ont été déposés par immersion. Cependant, cette méthode a montré certaines limitations concernant l'uniformité de l'épaisseur du revêtement. Par la suite, la méthode utilisée a été la projection au pistolet et cette opération a été réalisée par Hupp Canada Ltée.

3.4.1.3 Reproduction du cycle de cuisson

La cuisson industrielle des tôles d'acier émaillées est un procédé en continu et le cycle de température n'est que difficilement réalisé de façon reproductible en laboratoire. Un four à sole a été modifié afin de

créer ce fort gradient de température le long du four. Par le déplacement des échantillons suivant cette direction, on a pu reproduire le cycle de température (figure 3.2). Cependant, compte tenu du fait que l'émail était généralement déposé en usine et que la reproductibilité de la cuisson au four de laboratoire était marginale, nous avons décidé de cuire la plupart de nos échantillons chez Hupp Canada Ltée.

3.4.2. Influence de la préparation chimique de la tôle sur ces caractéristiques de surface

3.4.2.1 Réactions mises en jeu

Lors de l'examen de différentes étapes de préparation de l'acier, il est ressorti que seules les étapes de décapage et de nickelage permettent de modifier la composition chimique de la surface de l'acier. Différentes réactions se produisant aux microsites de la surface de la tôle ont été identifiées. Afin d'améliorer l'efficacité et la rapidité du traitement, le peroxyde d'hydrogène est additionné pour oxyder partiellement les ions Fe^{+2} en ions Fe^{+3}. Ainsi, dans la solution acide, il y a oxydation du fer métallique aux sites anodiques (microanodes).

$$Fe(m) \rightarrow Fe^{+2} + 2\acute{e} \qquad E_0 = 0.409V$$

Alors qu'aux sites cathodiques (microcathodes), il y a réduction des ions Fe^{+3} et des ions H^+. Les ions Fe^{+3} sont réduits préférentiellement aux ions H^+.

$$2Fe^{+3} + 2\acute{e} \rightarrow 2Fe^{+2} \qquad E_0 = 1.440V$$

$$2H^+ + 2\acute{e} \rightarrow H_2(g) \qquad E_0 = 0.000V$$

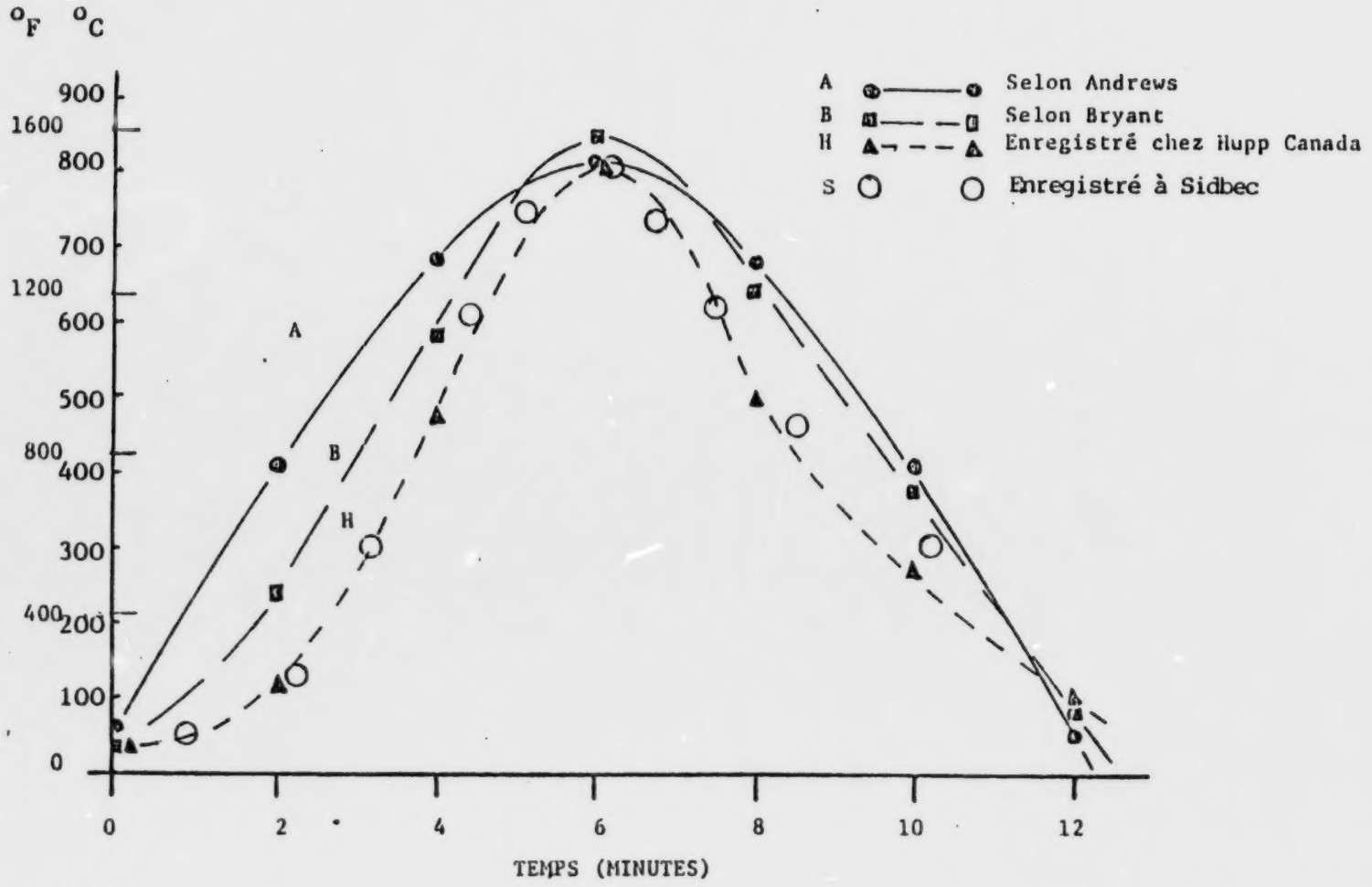


Figure 3.2: Cycle de cuisson dans un four de cuisson en continu.

Pour la déposition du nickel, on a toujours l'oxydation du fer aux microanodes, mais maintenant il y a réduction du nickel aux microcathodes, si le pH est maintenu entre 2.8 et 3.2, de préférence aux ions H^+.

$$Ni^{+2} + 2\epsilon \rightarrow Ni(s) \qquad E_0 = -0.23V$$

Il ressort que ce sont les réactions de dissolution d'acier et de déposition de nickel situées aux microsites de la surface qui modifient la rugosité et la composition de surface. Ces modifications seront donc examinées plus en détail.

3.4.2.2 Rugosité de surface produite par le décapage de la tôle

D'une façon générale, une certaine rugosité de surface de la tôle est requise pour assurer une bonne adhérence de l'émail. Par contre, une attaque exagérée est à la fois dispendieuse et risque de mettre en évidence les carbures de la matrice ferritique. Pour cette raison, nous avons décidé d'étudier l'effet du décapage sur le fini de surface.

La méthode de profilométrie utilisée a permis de déterminer la distribution du nombre de pics de surface en fonction du degré de décapage (pertes de poids). Cette distribution a été mesurée en variant la hauteur de coupe (hauteur à laquelle les pics sont comptés) (Voir l'annexe D pour plus de détails).

3.4.2.2.1 Acier bas-carbone calmé à l'aluminium

L'examen de la variation de la rugosité pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium montre qu'initialement le nombre de sites d'attaques (nombre de pics/cm) augmente rapidement avec la perte de poids au décapage (Figures 3.3 et 3.4).

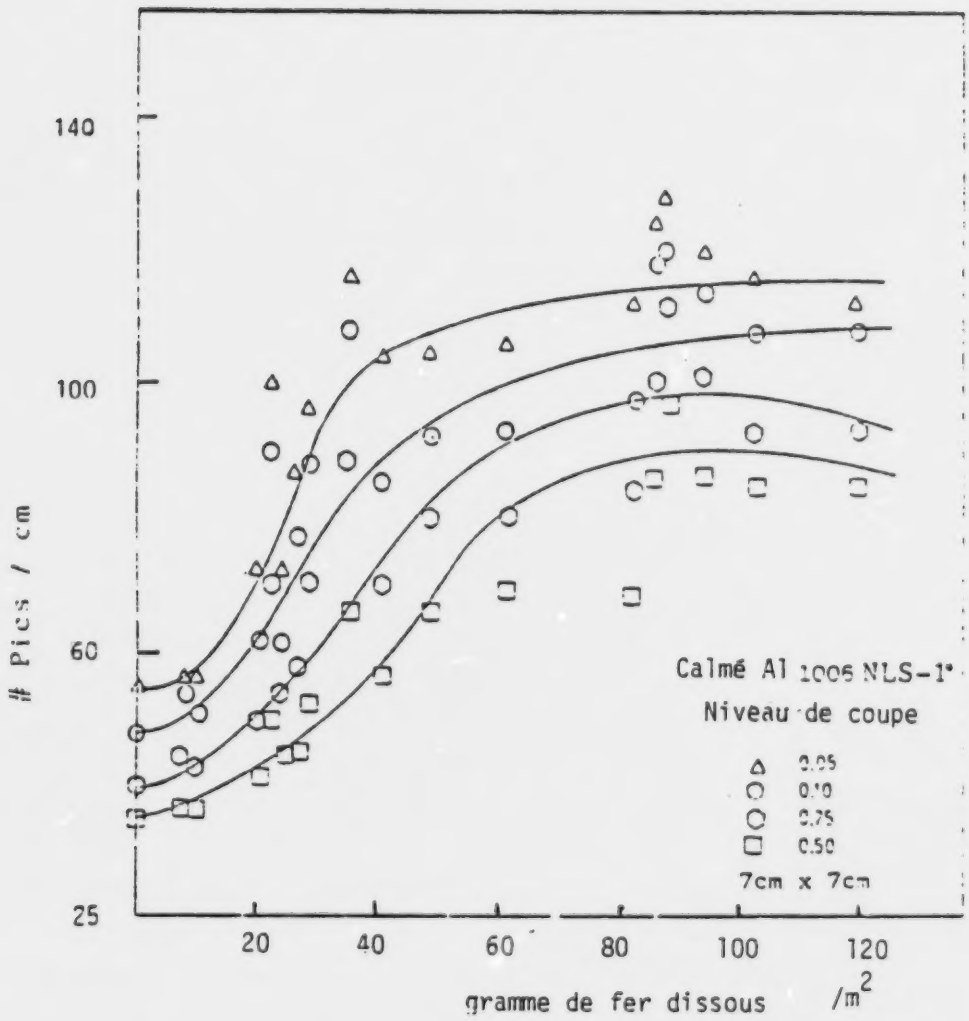


Figure 3.3: Variation du nombre de pics en fonction de l'atténuation pour différentes quantités de fer prélevées pour une tôle non laminée superficiellement (bobine # 014-04-137-2). Référer à l'annexe E pour l'identification.

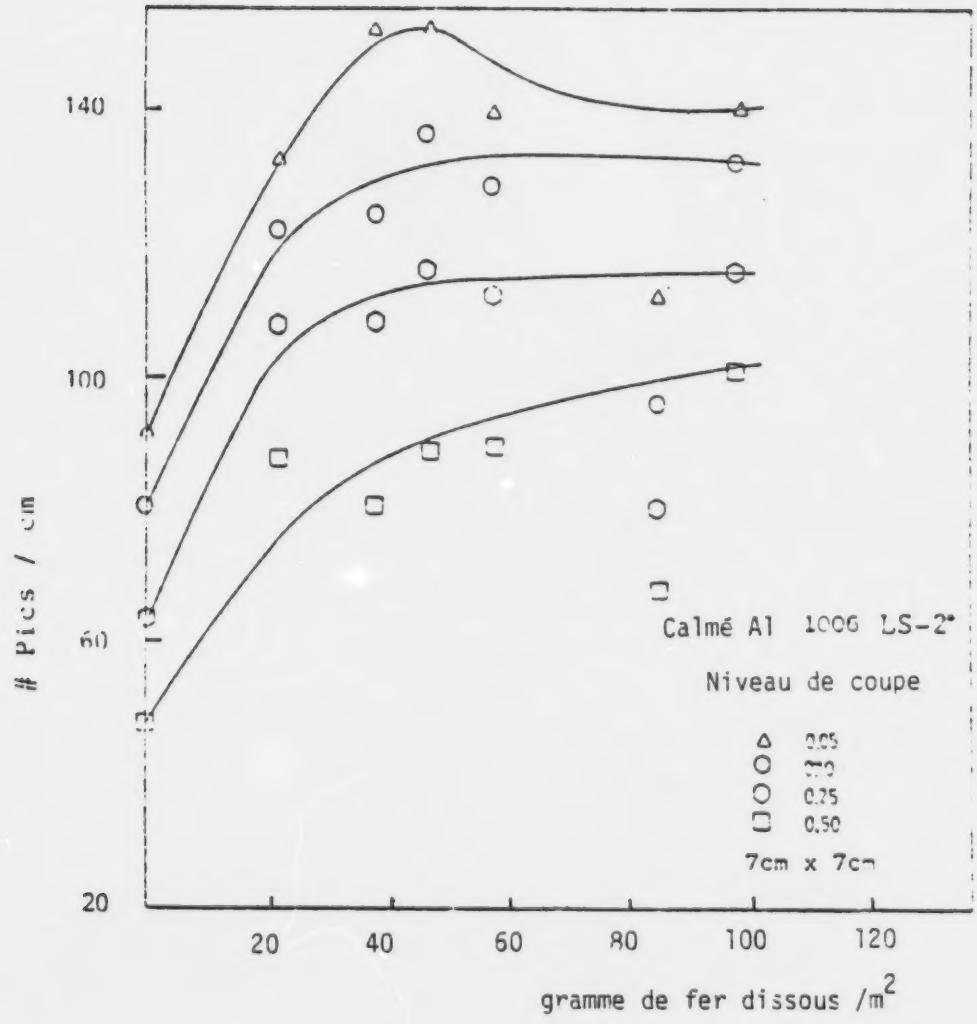


Figure 3.4: Variation du nombre de pics eu fonction de l'atténuation pour différentes quantités de fer prélevées pour une tôle laminée superficiellement (bobine # 014-04-137-1). Référer à l'annexe E pour l'identification.

Après cette étape, le nombre de sites reste à peu près constant, mais la valeur moyenne arithmétique de la hauteur des pics par rapport à la ligne moyenne de la rugosité (Ra ou AA) continue à augmenter (figure 3.5). Cette dernière observation peut s'expliquer par une vitesse d'attaque supérieure à certains sites privilégiés.

3.4.2.2.2 Acier effervescent décarburé

Contrairement à l'acier bas-carbone calmé à l'aluminium, le nombre de pics par cm à différentes hauteurs de coupe en fonction de la perte de poids reste stable, puis augmente légèrement pour l'acier décarburé (figure 3.6). De plus, la hauteur moyenne des pics (AA, Ra) reste également stable au cours du décapage (figure 3.5). L'acier décarburé ne semble donc pas suivre le même mécanisme d'attaque que l'acier à l'aluminium calmé et cette différence peut s'expliquer par la présence d'un plus grand nombre de sites privilégiés (carbures, nitrures, joints de grain) dans l'acier calmé bas-carbone (Annexe E).

A la figure 3.7 nous avons tenté d'exprimer le fini de surface par le produit de la hauteur fois le nombre de pics [3]. Il ressort que la valeur de ce paramètre est très élevée pour l'acier décarburé dès le début du décapage, alors que pour l'acier calmé, la surface requiert une perte de poids d'environ 35 g/m^2 avant d'atteindre une valeur comparable. Pour cette raison, nous avons fixé cette valeur comme étant la perte de poids minimum pour l'acier calmé.

Compte tenu de la grande rugosité de surface de l'acier décarburé aux faibles pertes de poids, on peut se demander si un décapage aussi long que celui pratiqué industriellement est requis. Ceci et d'autres questions seront étudiés dans la section sur l'adhérence de l'émail.

On a également constaté que le décapage tend non seulement à augmenter la rugosité mais aussi à homogénéiser la rugosité sur les deux côtés de la tôle. Ceci permet d'émailler indifféremment un côté de l'autre.

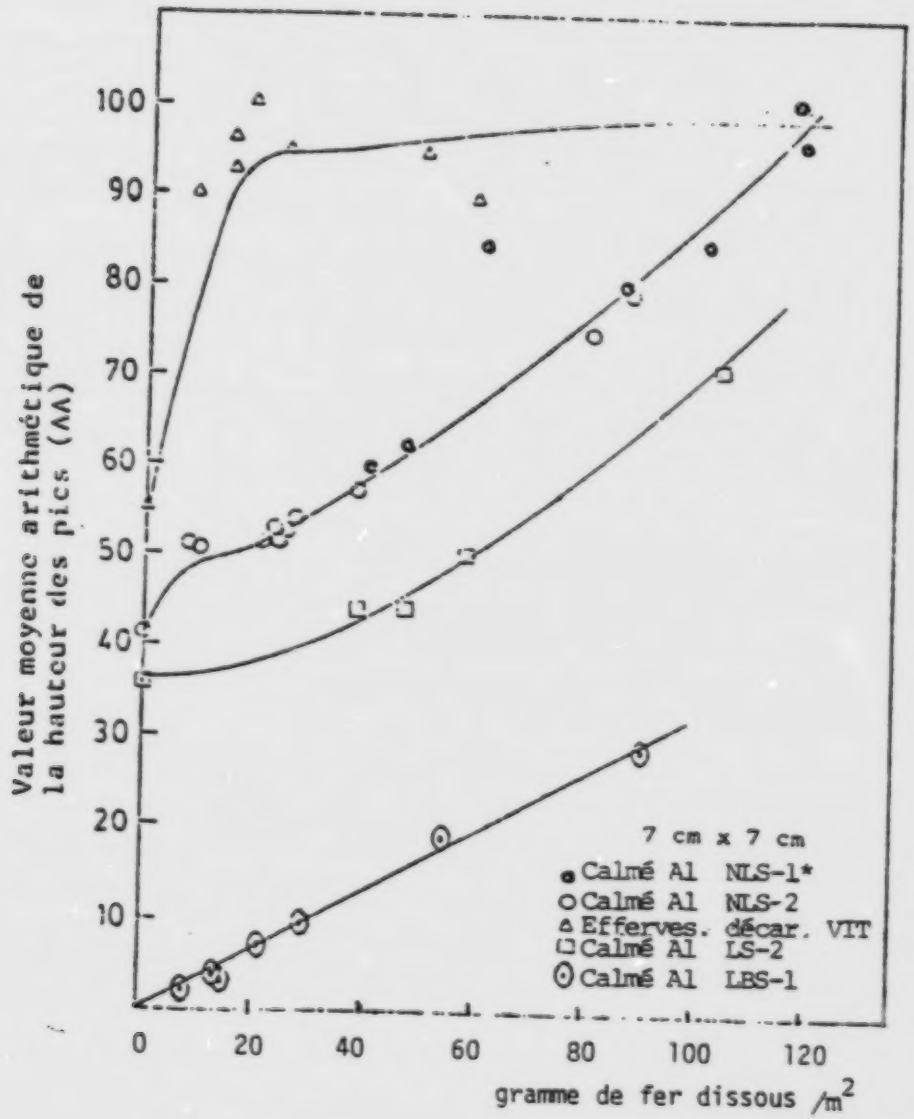


Figure 3.5: Variation de la valeur moyenne (AA) arithmétique en fonction de la quantité de fer prélevée pour différents aciers laminés superficiellement ou non et ayant différentes compositions. Référer à l'annexe E pour l'identification.

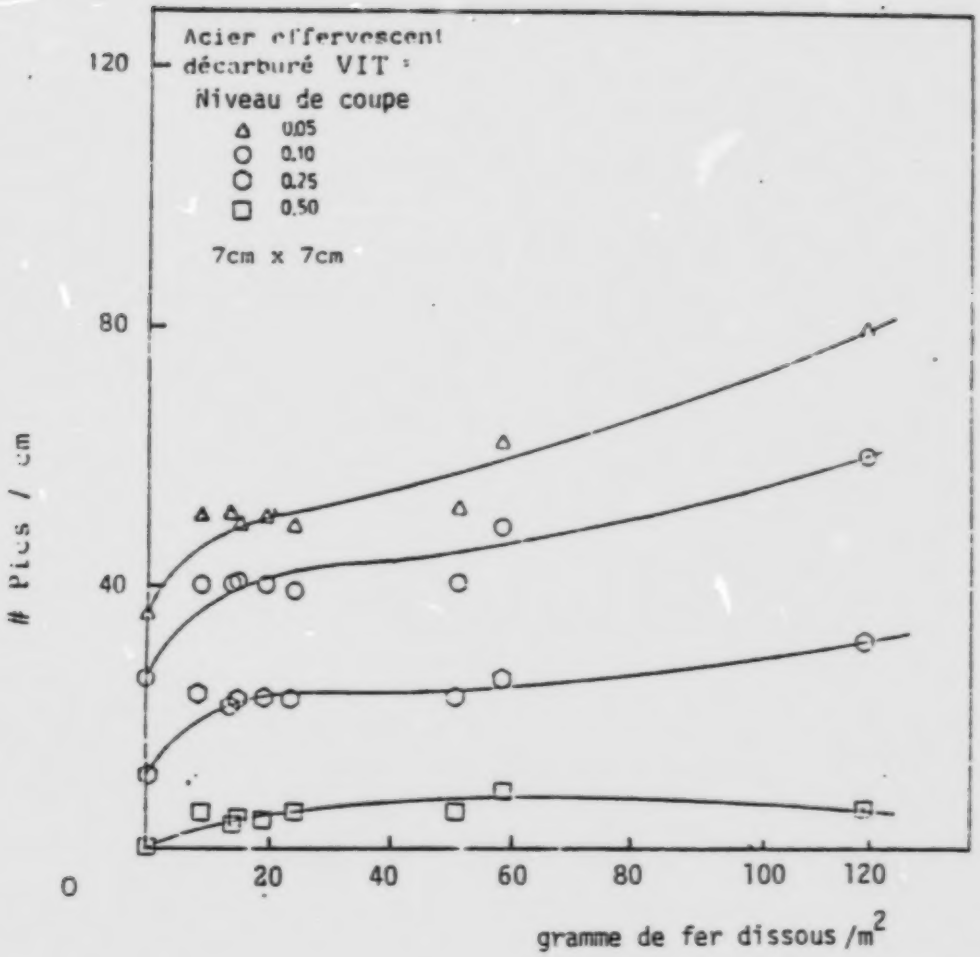


Figure 3.6: Variation du nombre de pics en fonction de l'atténuation pour différentes quantités de fer prélevées pour une tôle d'acier effervescent Vitex (Dofasco).

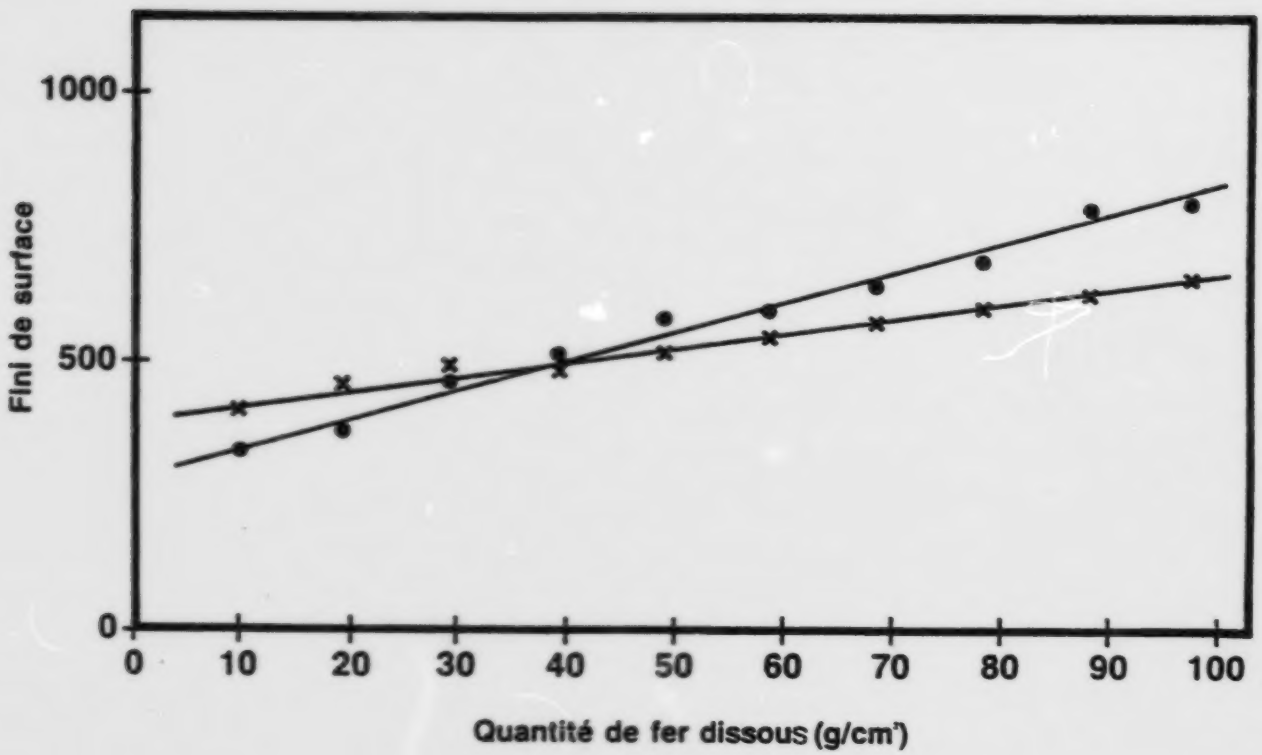


Figure 3.7: Comparaison de la rugosité totale des tôles d'acier 1006 calmé à l'aluminium et d'acier décarburé en fonction de la variation du degré de dissolution acide de l'acier.
(hauteur de coupe = 0.05);

(×) 1006 calmé à l'aluminium;

(●) effervescent décarburé.

3.4.2.3 Examen microscopique de la surface engendrée par le décapage de la tôle

En étudiant les variations de rugosité de la surface des tôle en fonction de la quantité d'acier dissous, on a défini une valeur limite où on a un maximum de rugosité pour une dissolution minimale. Nous allons maintenant étudier l'effet du temps de décapage sur la mise en saillie des carbures à la surface de la tôle.

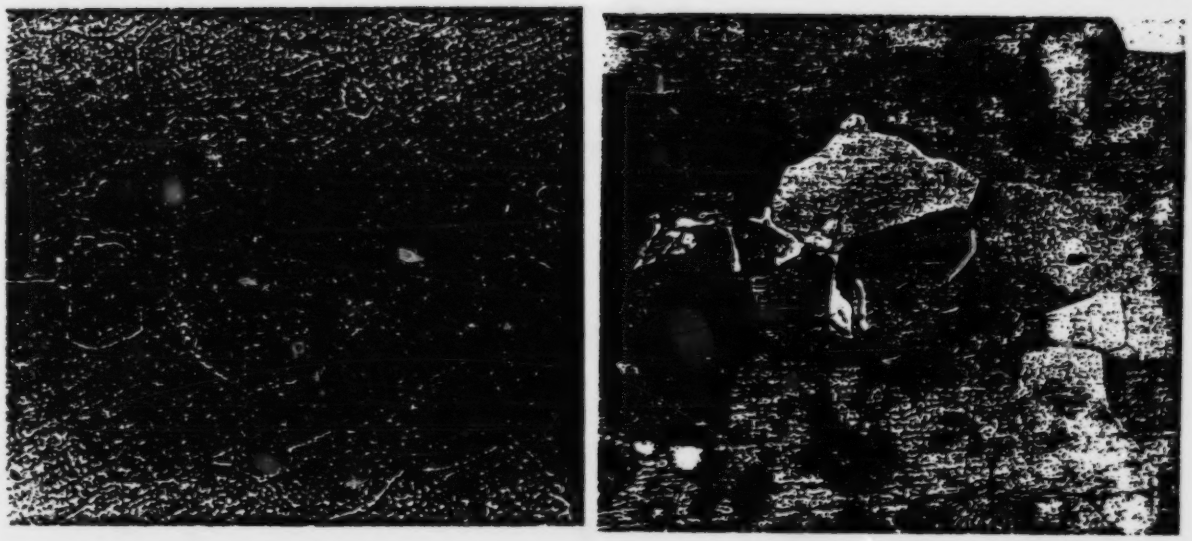
L'étude au microscope optique de la surface d'une tôle en fonction de la dissolution chimique (figure 3.8) montre l'évolution des carbures mis en saillie. Les résultats démontrent que les carbures ne sont pas dissous par l'acide sulfurique et que leurs volumes et leurs nombres augmentent durant le décapage. Compte tenu de l'effet néfaste des carbures lors de la cuisson de l'émail, on doit minimiser l'attaque de la surface de la tôle. L'émaillage des tôles traitées mécaniquement et chimiquement a permis de vérifier l'infuence de ces modification sur l'adhérence et l'esthétique.

3.4.3. Émaillage direct (Direct-on)

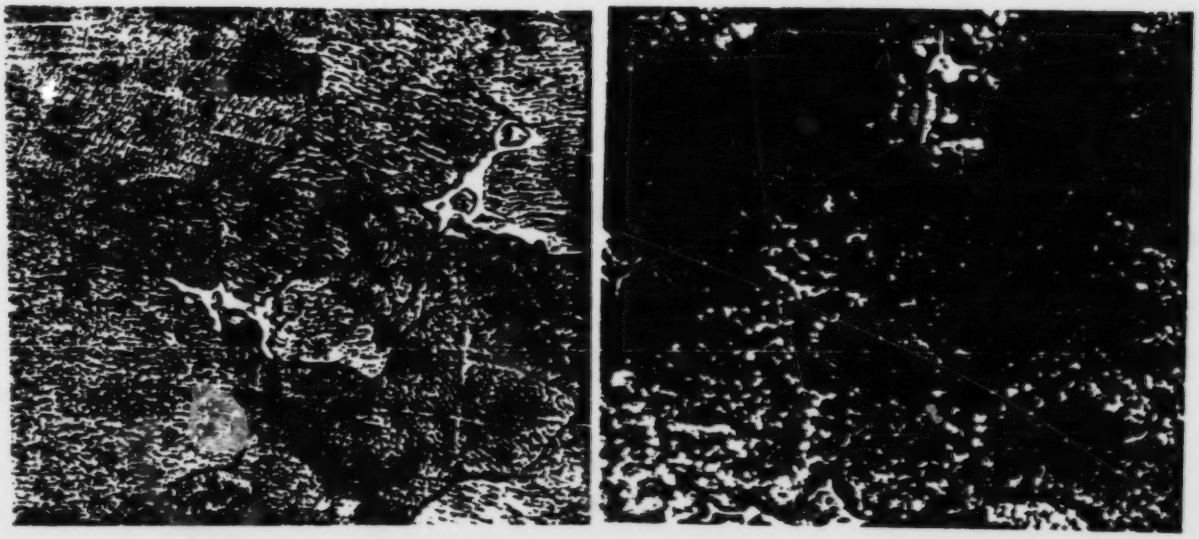
Les tôles d'acier, traitées selon les différentes étapes de préparation, ont été émaillées. Toutes les étapes sont décrites en détail à l'annexe C. Nous avons répété celles-ci à l'échelle laboratoire pour éviter l'inflexibilité des procédés industriels. Les résultats obtenus sont donnés en détail à l'annexe F.

3.4.3.1 Émaillage direct de la tôle d'acier décarburé

On a vérifié l'efficacité de notre système de préparation en utilisant un acier couramment employé pour cette méthode d'émaillage. Puis, on a examiné les variations d'adhérence et d'esthétique de l'émail



(a) 0 sec. (b) 15 sec.



(c) 20 sec. (d) 310 sec.

Figure 3.8: Evolution de la mise en saillie des carbures durant l'étape de dissolution à l'acide de la surface d'une tôle d'acier possédant des carbures massifs. (grossissement 500x).

en fonction du pré-traitement de la surface de la tôle à émailler (Annexe F).

3.4.3.1.1 Influence de la dissolution d'acier et de la déposition nickel

L'influence du dépôt de nickel, pour une quantité d'acier dissous fixée, est relativement faible si on demeure dans l'intervalle compris entre 0.65 et 1.7 g/m^2 (0.06 et 0.16 g/pi^2) (figure 3.9). Nous avons donc préparé les tôles de façon à toujours demeurer dans cet intervalle fixé par Clay et Jamieson.

Toutefois, l'effet conjugué du dépôt de nickel et du degré de dissolution dans l'acier de la tôle, est bien connu. Clay et Jamieson [4] ont d'ailleurs défini les domaines d'adhérences en fonction de ces deux variables (figure 3.10). On a comparé à la figure 3.11, l'adhérence de l'émail que nous avons obtenu pour l'acier décarburé, en fonction de ces mêmes variables. Pour plus de détails concernant les méthodes d'évaluation, voir l'annexe G. On remarque que pour une faible déposition de nickel et une faible dissolution d'acier, on obtient une faible adhérence, alors que si on augmente le dépôt de nickel et la quantité d'acier dissous, l'adhérence augmente.

Si on utilise le même type de représentation pour montrer la variation d'esthétique de l'émail (figure 3.11), on remarque que ces variables ne semblent pas influencer l'esthétique de la tôle décarburée de façon importante.

3.4.3.1.2 Influence de l'épaisseur d'émail

Si on maintient les conditions de nickelage et de décapage constantes, l'augmentation de l'épaisseur de l'émail montre une diminution d'adhérence (figure 3.12).

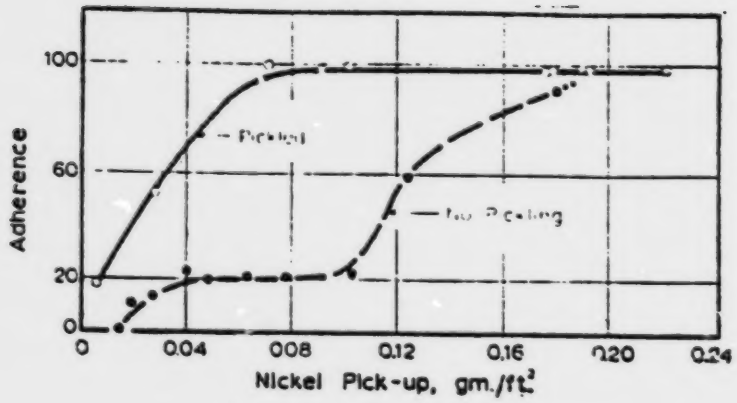


Figure 3.9: Influence de la variation de nickel déposé sur l'adhérence (4).

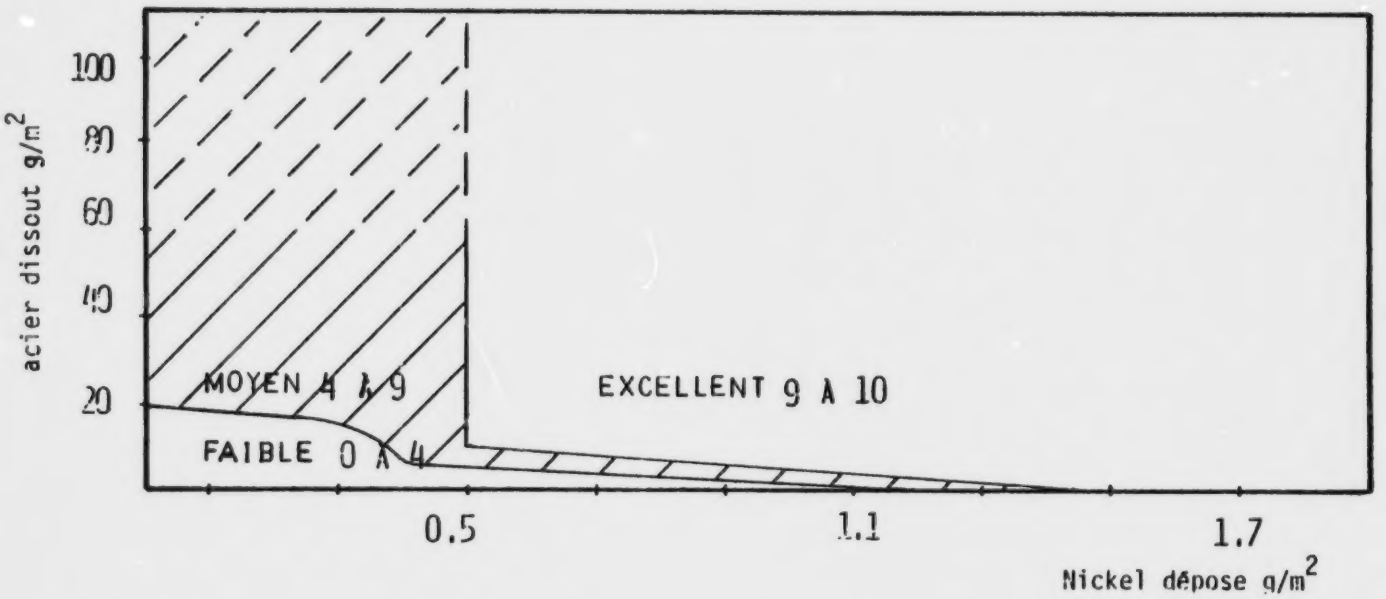
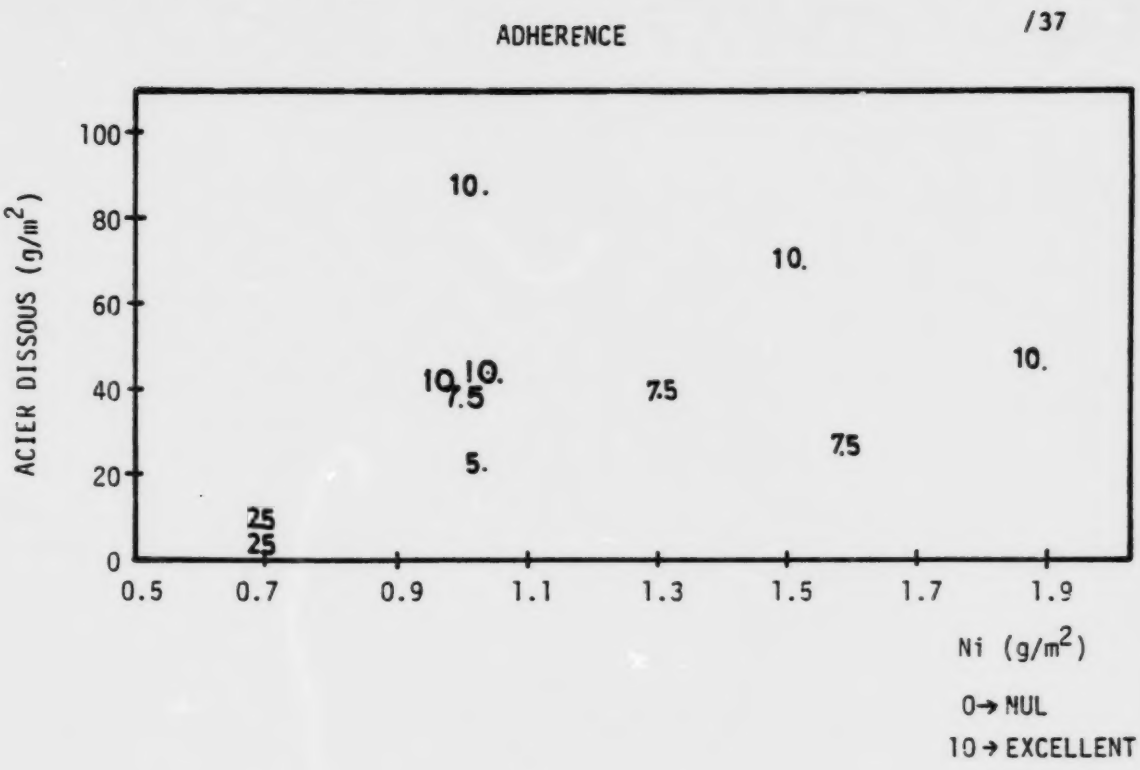


Figure 3.10: Domaine d'adhérence de l'émail à la tôle selon les quantités d'acier dissous et de nickel déposé pour l'acier décarburé (4).



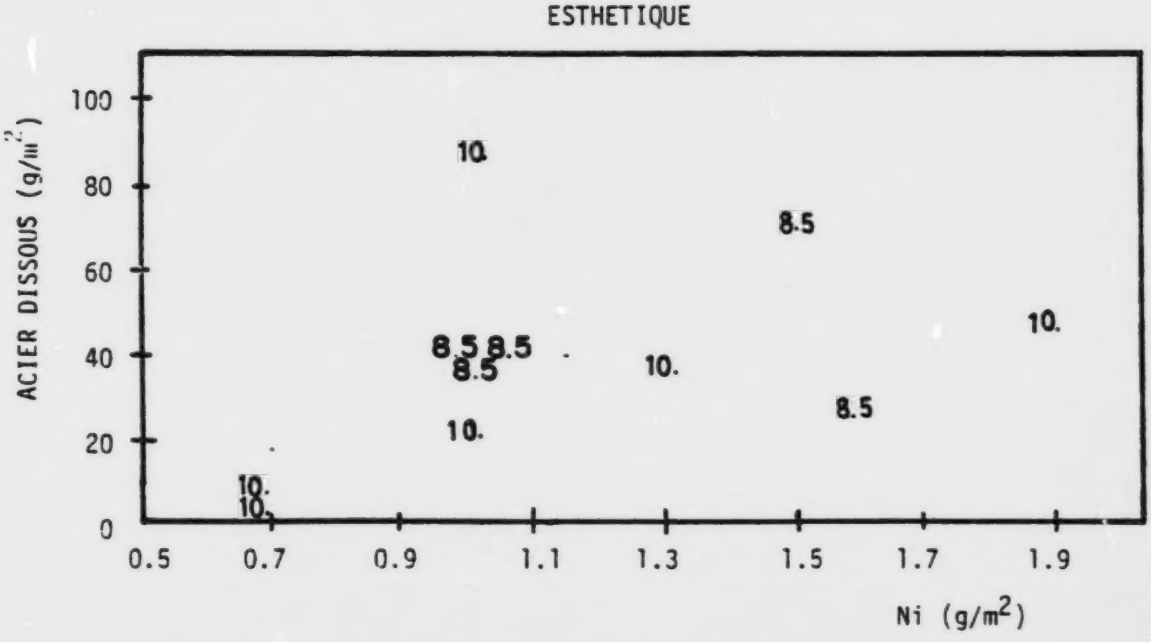


Figure 3.11: Qualité d'adhérence et d'esthétique de l'acier effervescent décarburé en fonction des dissolutions d'acier et des dépôts de nickel.

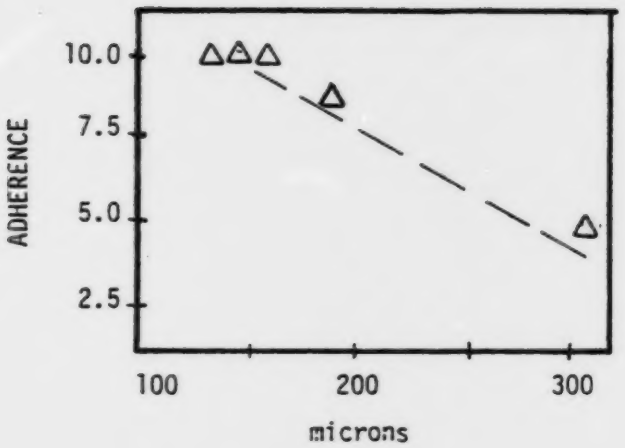


Figure 3.12: Influence de l'épaisseur d'émail déposé sur l'adhérence pour l'acier effervescent décarburé. (série 810331-H-1 à H-A).

L'épaisseur de l'émail semble aussi avoir un effet complémentaire à celui de la quantité d'acier dissous envers l'adhérence. En effet, l'influence conjuguée de l'épaisseur d'émail et de la quantité d'acier dissous, représenté à la figure 3.13, montre que l'augmentation des dissolutions d'acier et la diminution de l'épaisseur de l'émail, devraient permettre l'amélioration de l'adhérence.

Toutefois, l'esthétique de l'émail, représentée à la figure 3.13, ne montre pas d'influence particulière due à l'épaisseur de l'émail.

3.4.3.1.3 Commentaires concernant l'émaillage direct de l'acier décarburé

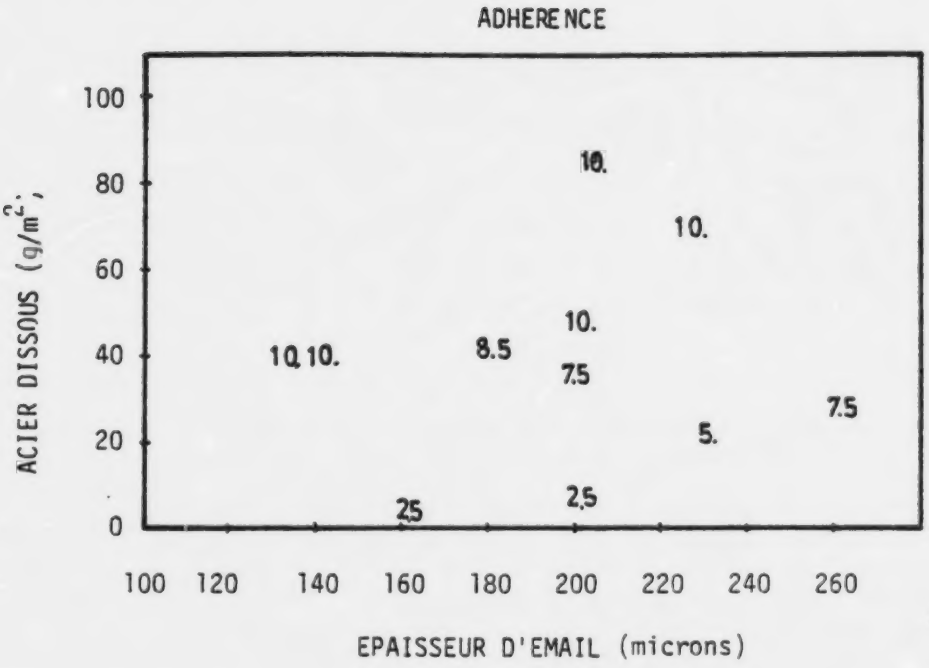
On peut conclure que notre système de préparation semble reproduire les résultats obtenus par d'autres auteurs qui ont étudié l'émaillage sur ce type d'acier. On a de plus remarqué que l'effet conjugué de la dissolution d'acier et du dépôt de nickel ainsi que de l'épaisseur d'émail semble prédominer lorsque l'on utilise la technique d'émaillage direct (Direct-on).

3.4.3.2 Émaillage de la tôle 1006 calmé à l'aluminium

Tout comme pour l'acier effervescent décarburé, les qualités d'adhérence et d'esthétique ont été étudiées en fonction du degré de décapage à l'acide, du dépôt de nickel et de l'épaisseur d'émail déposé.

3.4.3.2.1 Influence de la dissolution d'acier dans l'acide

L'adhérence de l'émail à l'acier 1006 augmente aussi avec la quantité d'acier dissous jusqu'à ce qu'on atteigne un palier (figure 3.14).



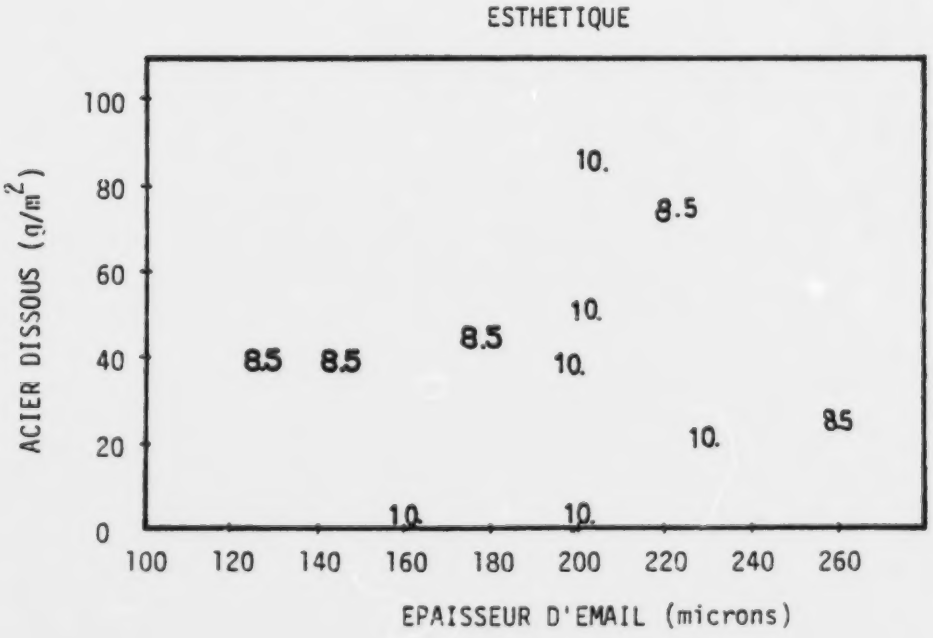


Figure 3.13: Variation des qualités d'adhérence et d'esthétique de l'émail en fonction de la variation d'épaisseur d'émail déposé et de dissolution d'acier effervescent décarburé.

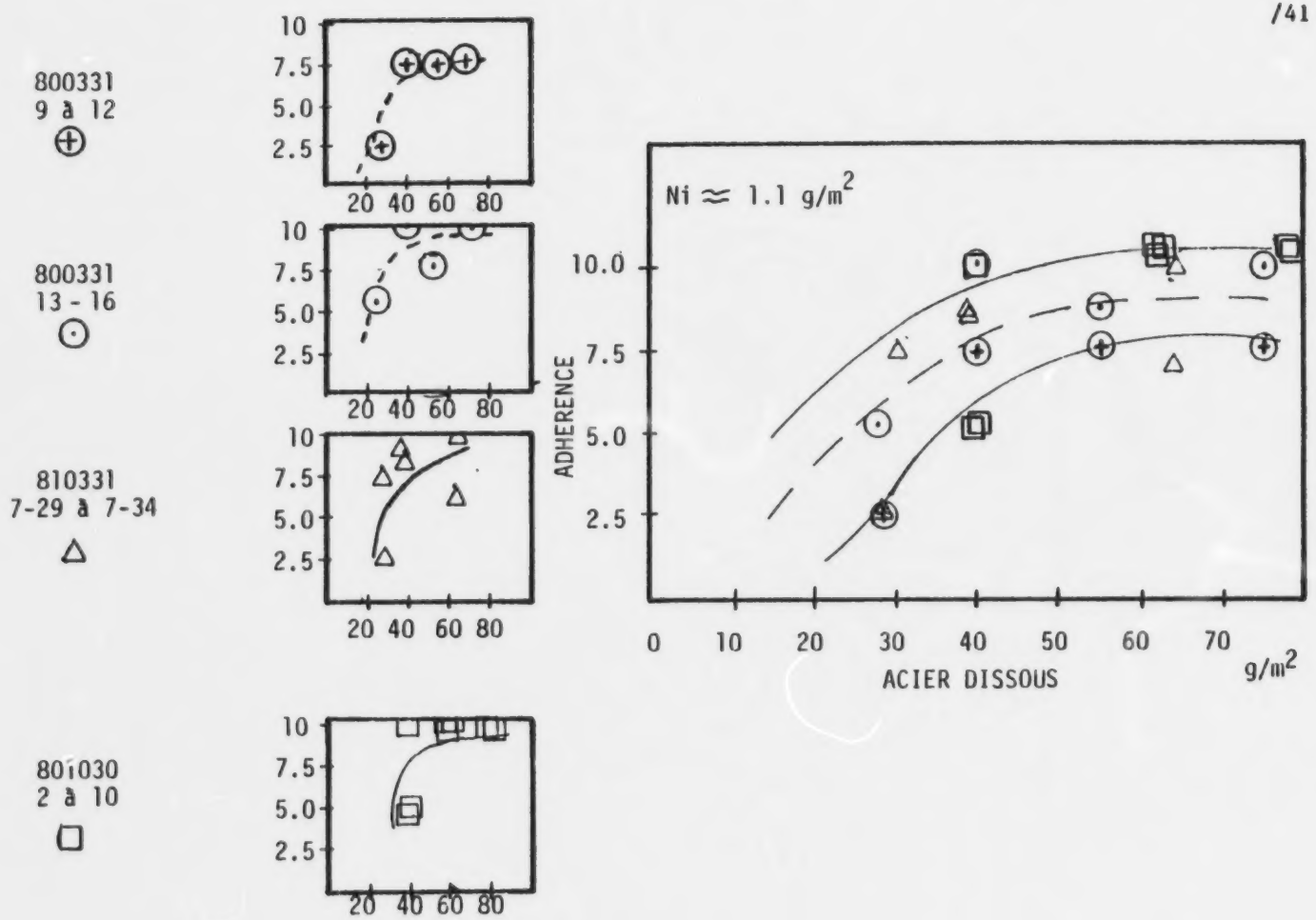


Figure 3.14: Influence de la variation des dissolutions d'acier 1006 calmé à l'aluminium sur l'adhérence de l'émail.

Il est intéressant de remarquer que le palier débute environ à la même valeur de 40 g/m_2, tel qu'obtenu précédemment en comparant la rugosité de ces deux aciers (figure 3.7). Cependant, contrairement à l'acier décarburé, l'esthétique de la tôle émaillée décroît rapidement à partir d'une dissolution de 65 g/m^2 (figure 3.15).

On peut supposer que l'intervalle d'utilisation de l'acier 1006 doit être entre 40 g/m^2 et 65 g/m^2 d'acier dissous si l'on désire conserver à la fois une bonne adhérence et une bonne esthétique de l'émail.

3.4.3.2.2 Influence du dépôt de nickel

En maintenant constante la quantité d'acier dissous pour la tôle d'acier 1006 calmé à l'aluminium, les résultats d'adhérence obtenus aux figures 3.15 et 3.16 montrent que si on demeure dans l'intervalle de 0.65 g/m^2 à 1.7 g/m^2, fixée par Clay et Jamieson [4], la quantité de nickel déposé semble toujours sans grande influence sur l'adhérence et l'esthétique de l'émail. Toutefois, l'effet conjugué de l'influence de la quantité de nickel déposé sur celui de l'acier dissous concernant l'adhérence varie de façon semblable à l'acier décarburé (figure 3.17). On remarque donc que l'augmentation du dépôt de nickel et de la dissolution d'acier permettent une augmentation d'adhérence alors que le nickel seul ne montre pas d'influence marquée sur l'esthétique.

3.4.3.2.3 Influence de la variation d'épaisseur de l'émail

Tout comme pour l'acier effervescent décarburé, l'épaisseur de l'émail joue un rôle important si on se situe à l'extérieur d'un certain intervalle. Ainsi l'acier 1006 calmé à l'aluminium donne une bonne adhérence si l'épaisseur de l'émail est inférieure à 150 microns (figure 3.18), alors que pour l'acier décarburé l'adhérence était bonne jusqu'à des valeurs beaucoup plus élevées ($\sim$ 250 microns) (figure 3.12).

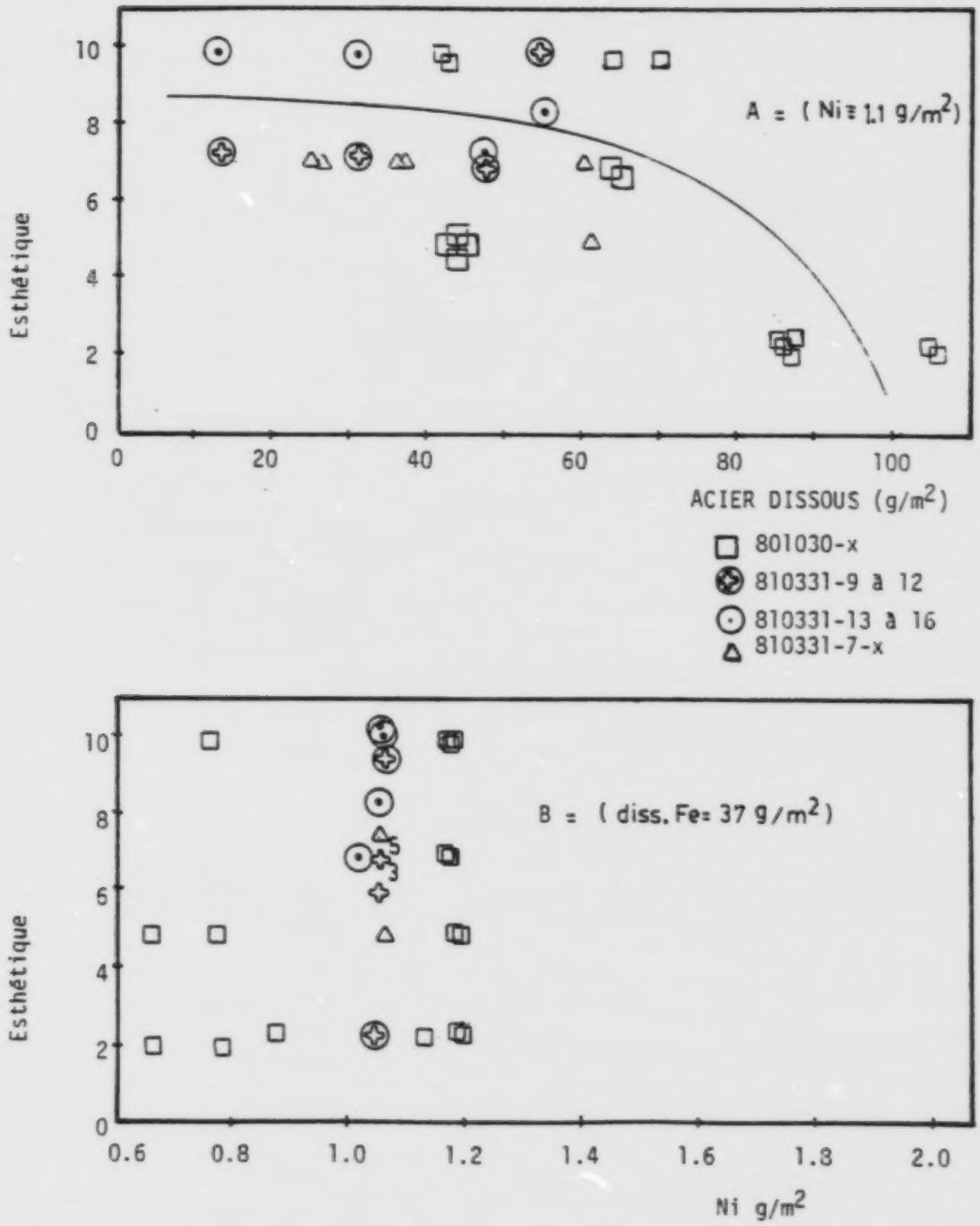


Figure 3.15: Esthétique de l'émail en fonction de la variation de la dissolution acide et du dépôt de nickel pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium.

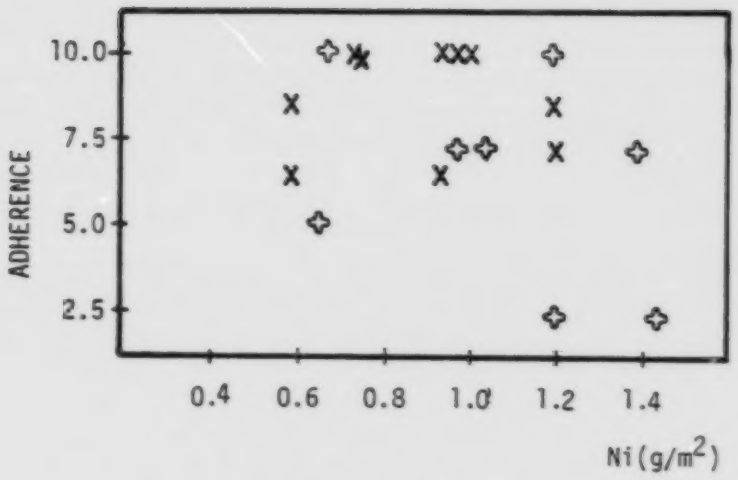
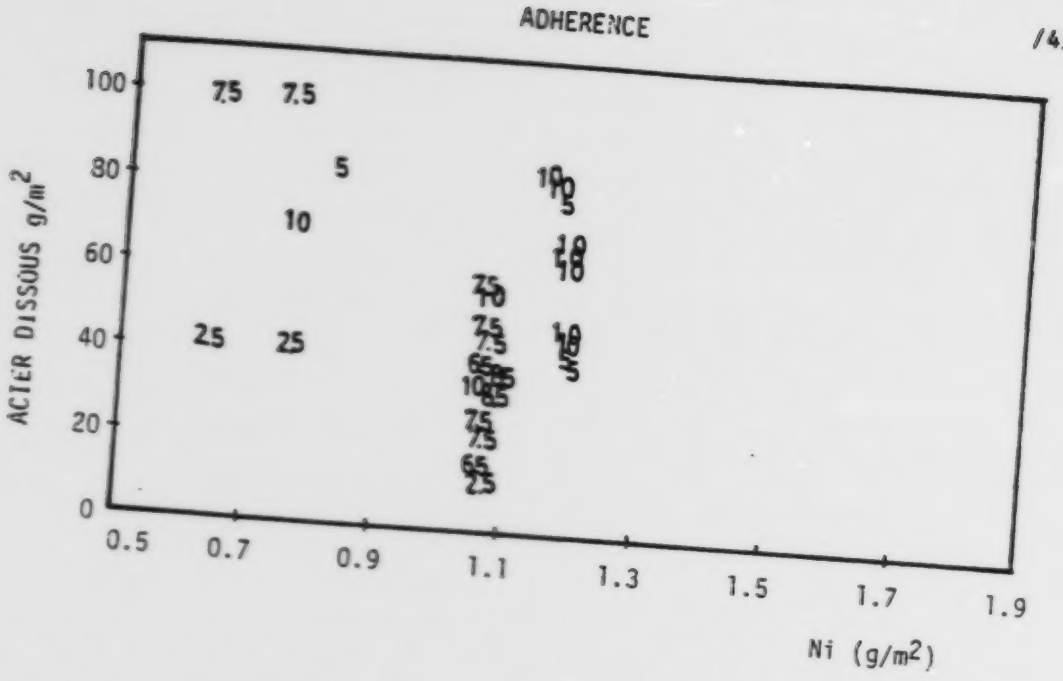


Figure 3.16: Influence du dépôt de nickel sur l'adhérence pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium. (Série 810331-7-15 à 22 (+); 810427-9-1 à 20 (x)).



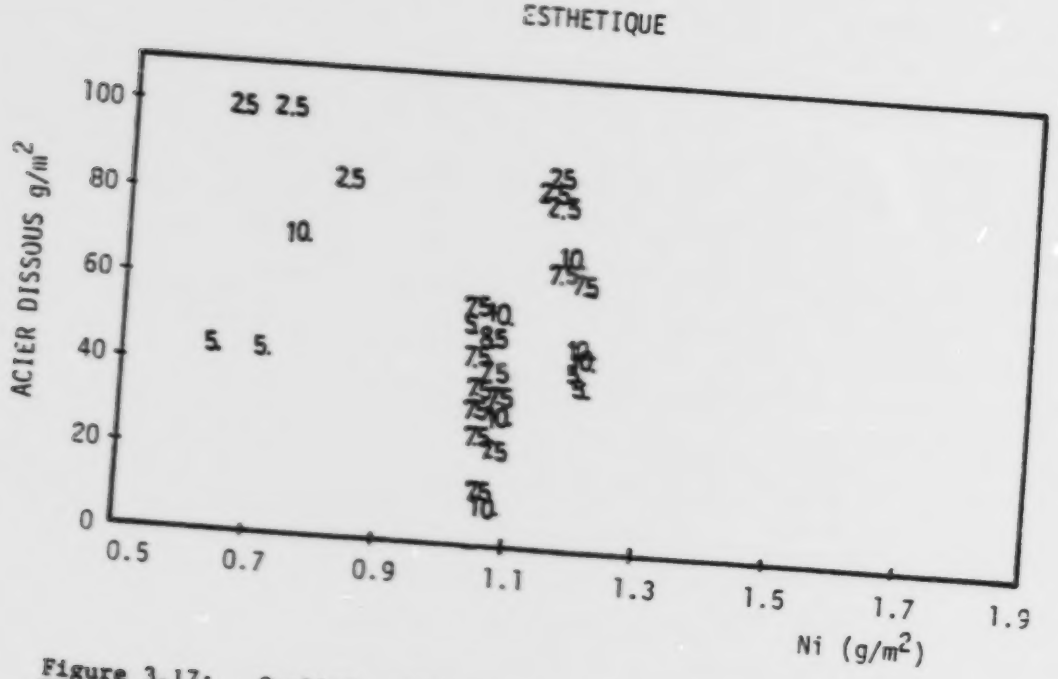


Figure 3.17: Qualité d'adhérence et d'esthétique de l'acier 1006 calmé à l'aluminium en fonction des dissolutions d'acier et du dépôt de nickel.

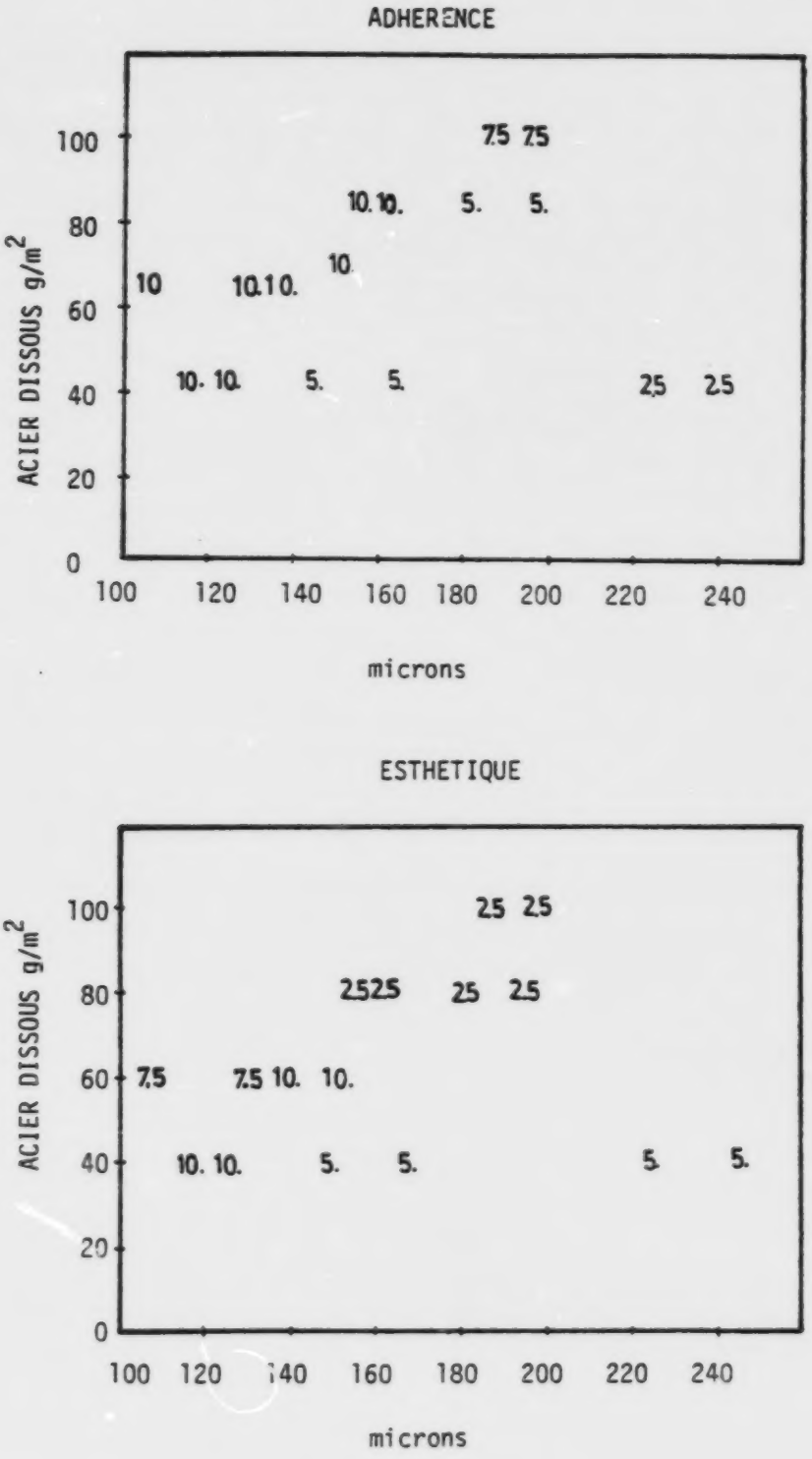


Figure 3.18: Qualité d'adhérence et d'esthétique de l'acier 1006 calmé à l'aluminium en fonction des dissolutions d'acier et de l'épaisseur de l'émail.

3.4.3.2.4 Commentaires concernant l'émaillage direct de l'acier 1006 calmé à l'aluminium

L'acier 1006 calmé à l'aluminium est, comme l'acier décarburé, sensible à l'augmentation du décapage et à l'épaisseur d'émail déposé. Toutefois pour cet acier, l'esthétique du produit émaillé nécessite un contrôle plus important des techniques de préparation de la tôle comparativement à l'acier décarburé.

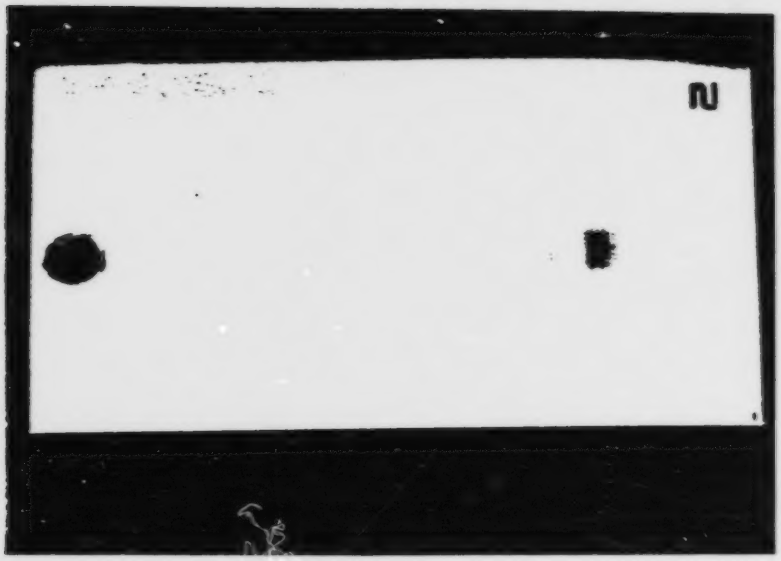
Jusqu'à maintenant, nous avons modifié la rugosité de la surface par la variation des pré-traitements chimiques de la tôle seulement. Il est également possible de la modifier par des traitements mécaniques. Nous allons donc comparer ces résultats à ceux obtenus par le grenaillage de la surface de l'acier 1006. Nous supposons que cette méthode permet de modifier la rugosité sans introduire de mise en saillie de carbures comme pour la dissolution à l'acide (figure 3.7).

3.4.3.3 Emaillage direct de la tôle grenaillée

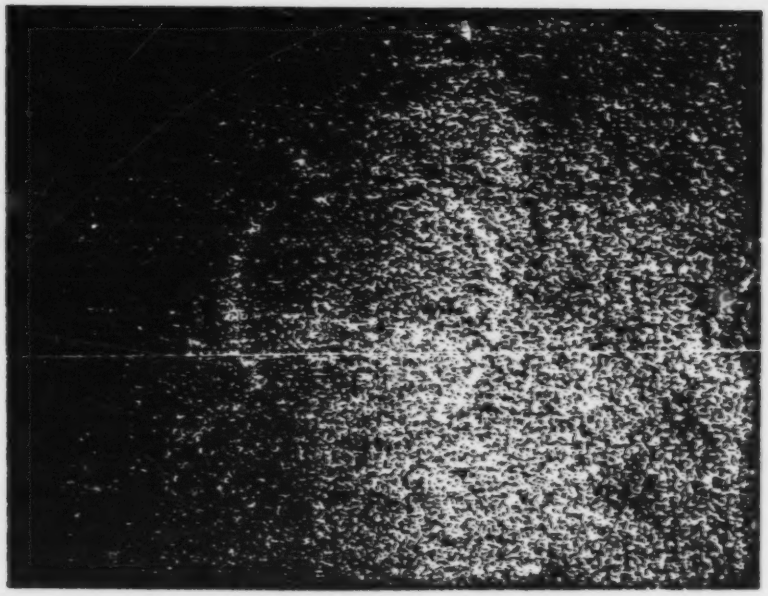
L'étude des conditions de projection des grenailles de silice a permis de sélectionner la pression d'air et la dimension des particules nécessaires pour produire une rugosité (AA) comparable à celle obtenue par l'attaque à l'acide de l'acier effervescent décarburé (Annexes F et H).

Les tôles grenaillées à l'aide de particules de silice (60 à 100 mesh) projetées sous une pression de 110 lbs/po^2, ont été émaillées (figure 3.19). L'examen de la microstructure de l'émail montre que la presque totalité des bulles de dimensions importantes ont été éliminées. Comme pour l'acier décarburé, il y a quelques défauts ponctuels qui pourraient provenir de certains défauts de laminage et de nettoyage.

L'esthétique de ces tôles montre que l'émail possède une porosité semblable à celle obtenue pour la tôle décarburée (figures 3.20 et 3.21).

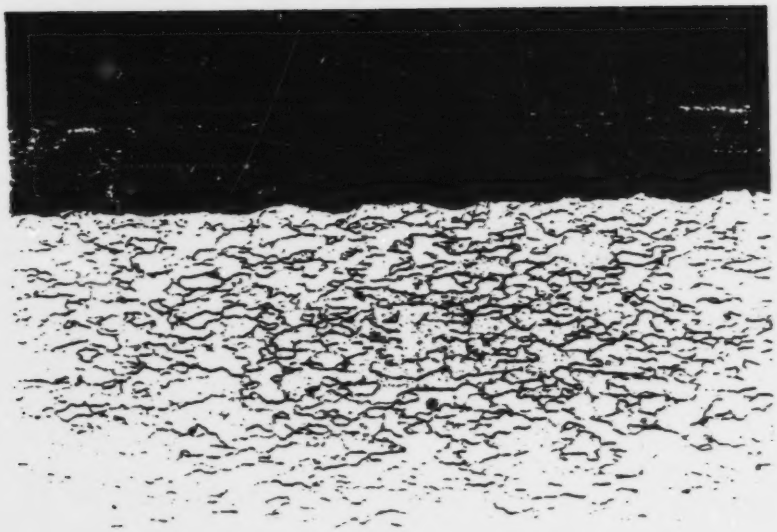


A



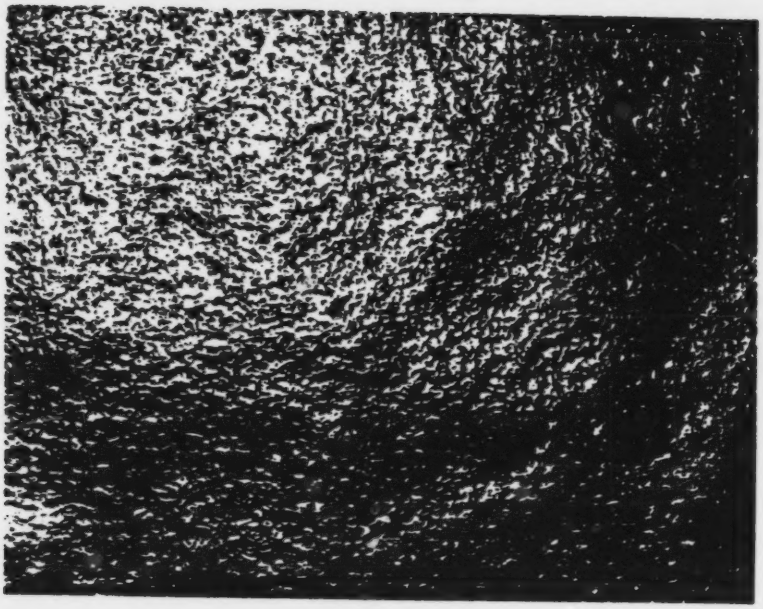
B

Figure 3.19: Esthétique et microstructure d'une tôle d'acier 1006 calmé à l'aluminium grenaillée et émaillée directement (Direct-on).
(A) apparence avec illumination à contre-jour;
(B) microporosité (10X).

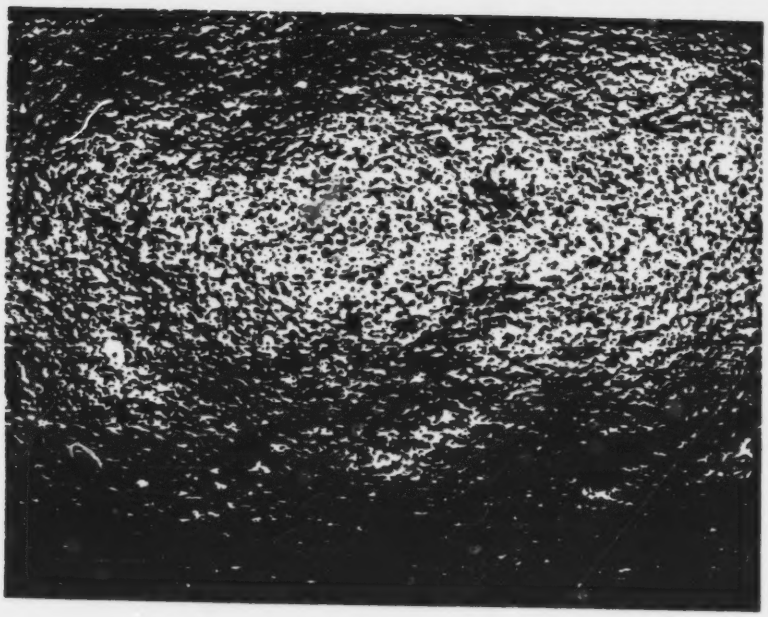


(100X)

Figure 3.19: (suite)



A



B

Figure 3.20: Microphotographie au grossissement (10X) de l'émail de tôles d'acier 1006 emaillées après décapage de 40 g/m^2 (A); 80 g/m^2 (B).

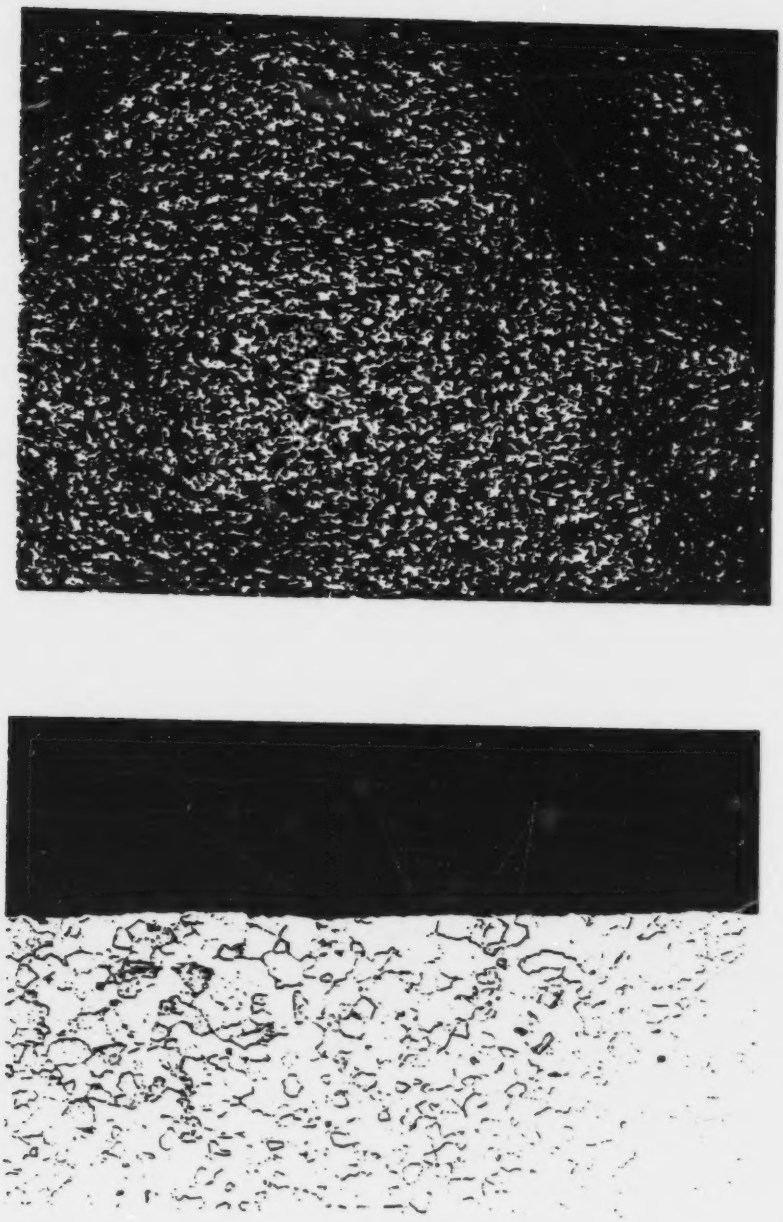


Figure 3.21: Photographie au grossissement de 10X et microphotographie au grossissement de 100X de l'émail de l'acier effervescent décarburé.

Grâce à cette modification mécanique de la rugosité, l'adhérence de l'émail déposé sur l'acier bas-carbone calmé à l'aluminium est comparable à celle de l'acier décarburé. Il s'agit maintenant de vérifier si l'optimisation proposée concernant la dissolution à l'acide de l'acier sera suffisante pour permettre d'obtenir un réseau de bulles et une porosité résiduelle comparables à ceux de l'acier bas-carbone calmé à l'aluminium grenaillé.

3.4.3.4 Examen de la micrographie des tôles émaillées

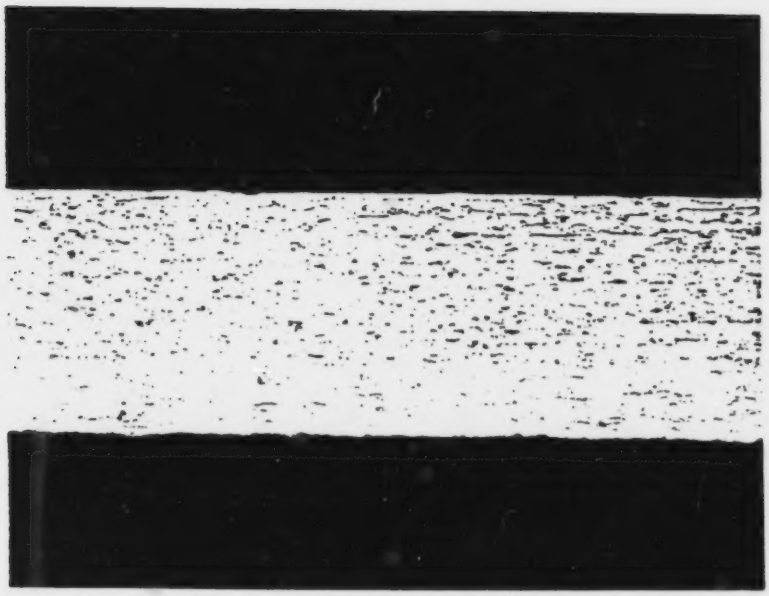
La coupe métallographique des différentes tôles d'acier a permis de caractériser la microstructure de l'acier et le réseau de bulles nécessaires pour obtenir une bonne adhérence et une bonne esthétique de l'émail. Le réseau de bulles recherché est celui possédant le maximum de bulles de petites dimensions. L'absence d'un réseau de bulles homogènes ainsi que la présence de bulles catastrophiques modifient les propriétés mécaniques de l'émail. Nous avons donc examiné l'influence du décapage acide de la tôle en fonction du réseau de bulles obtenu. On remarque à la figure 3.22 que la minimisation des dissolutions d'acier permet une amélioration du réseau de bulles de l'émail.

3.4.3.4.1 Examen de la porosité résiduelle de l'émail

Un autre paramètre important pour définir l'esthétique de l'émail est la porosité résiduelle de surface. Cette porosité est en définitive l'état final de la bulle avant que l'émail encore fluide ne la résorbe. Ainsi la dimension de ces pores dépend directement de la dimension des bulles du réseau de l'émail.

On remarque à la figure 3.20 que la dimension des bulles semble en général, plus importante que les tôles d'acier qui ont été décapées de 80 g/m^2 comparativement à celles décapées à 40 g/m^2.

A



B

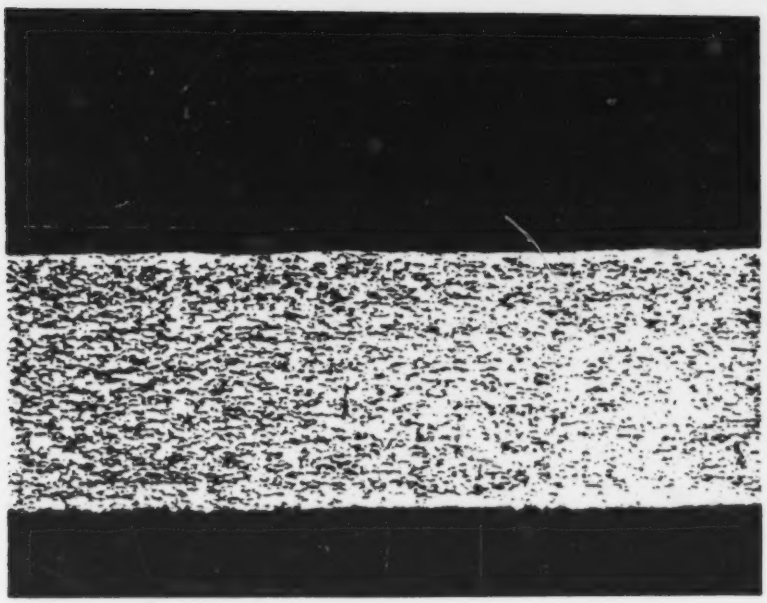


Figure 3.22: Microstructure à un grossissement de (50X) de l'acier 1006 emaillé après décapage de 40 g/m^2 (A); 80 g/m^2 (B).

On constate que la minimisation du décapage acide a permis d'obtenir une porosité et un réseau de bulles de l'émail qui tendent vers ceux de l'acier grenaillé et ceux de l'acier décarburé (figures 3.19 et 3.21).

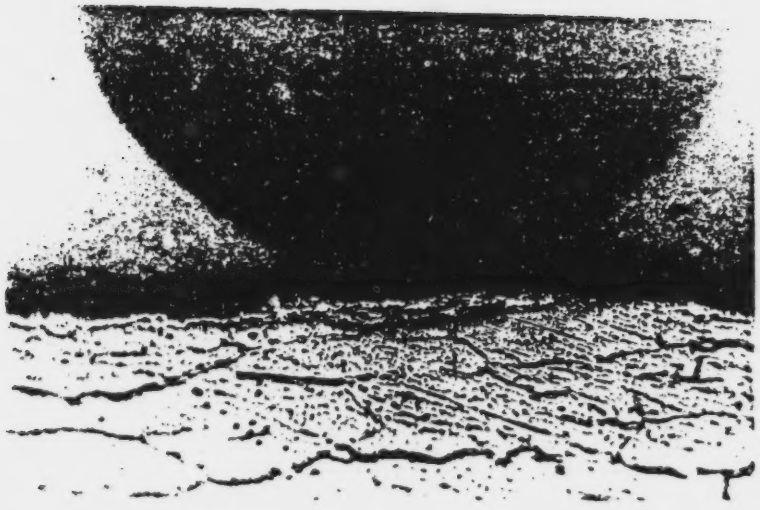
Toutefois, la porosité résiduelle n'est pas idéale. Nous espérons que l'étude des causes du bullage catastrophique pourra nous donner la solution au problème de porosité.

Grâce aux résultats que nous avons obtenus, on a été en mesure d'éliminer l'hypothèse concernant la relation directe entre les carbures filiformes et la présence de bulles catastrophiques (figure 3.23). Toutefois, en tenant compte du fait que l'attaque acide produit une surconcentration ponctuelle des éléments de l'acier insoluble dans l'acide sulfurique (Cu, Ni, ... et carbures) [5], on se demande si ce ne serait pas une agglomération de carbures et d'insolubles qui produiraient ces bulles catastrophiques aux microsites les plus attaqués (microrugosité importante (figure 3.24)). Une étude ultérieure sur la distribution des carbures en surface pourrait confirmer ou infirmer cette hypothèse.

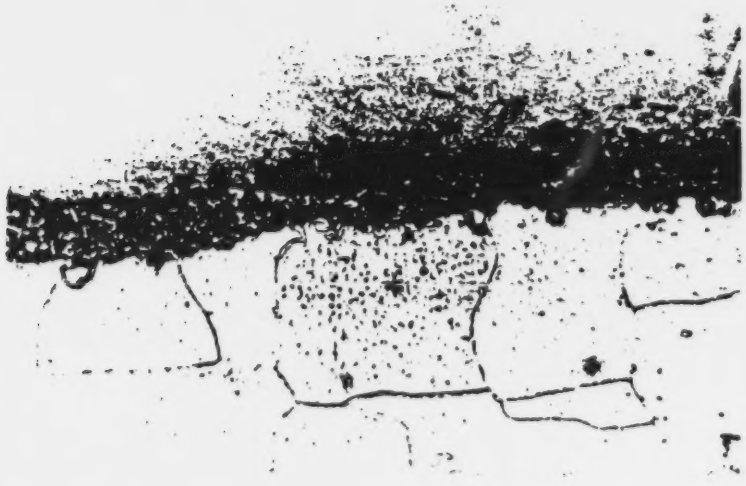
3.4.3.5 Étude de la distribution des carbures en surface selon différentes techniques d'observation

3.4.3.5.1 Microscopie optique

L'examen de la surface de la tôle d'acier 1006 calmé à l'aluminium au microscope optique ne nous a pas permis (dû à sa faible profondeur de champs) de conclure au sujet de la distribution ainsi que de la présence de carbures à la surface de l'acier non polie (figure 3.25a).



A



B

Figure 3.23: Microstructures de tôles d'acier 1006 émaillées directement (500X).

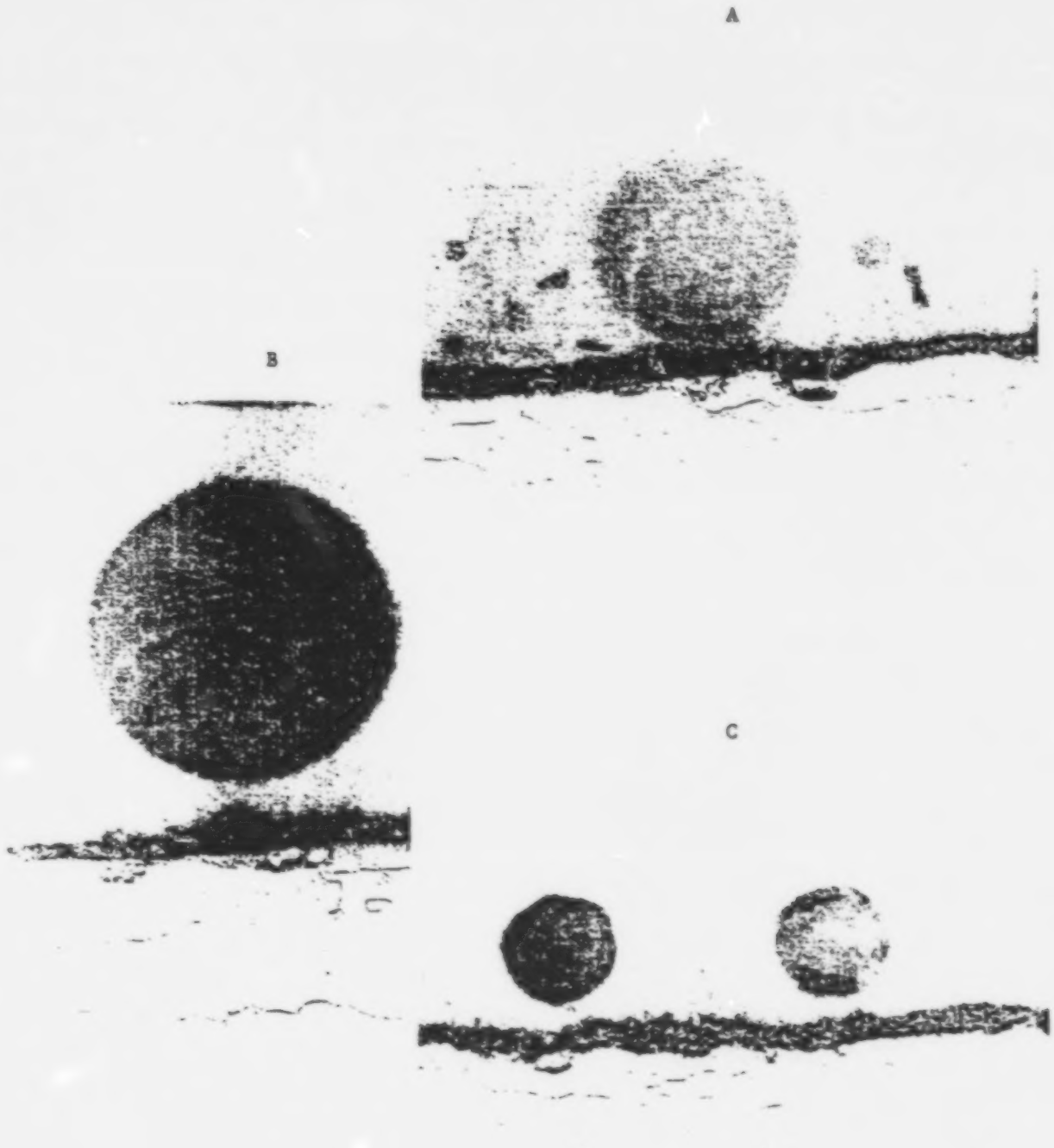
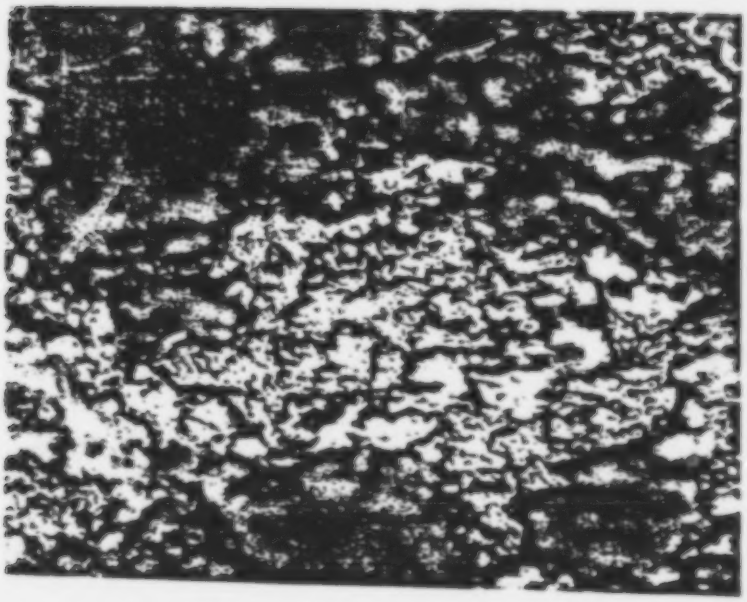
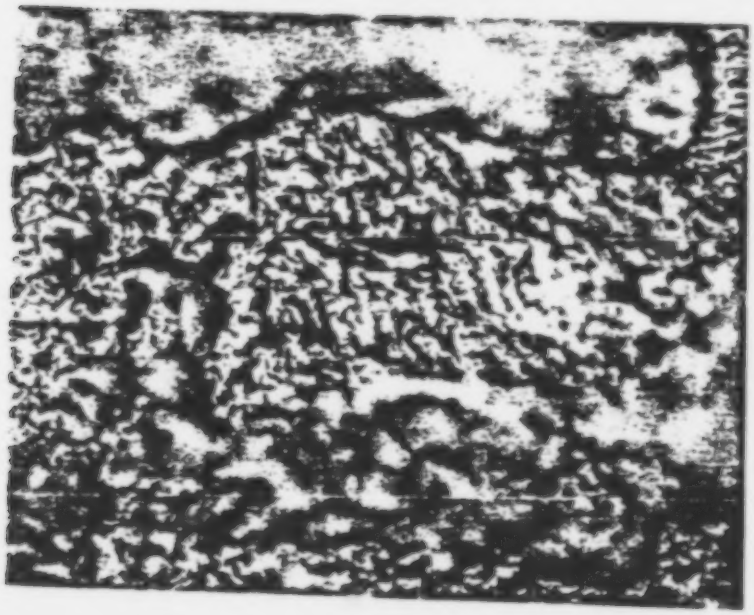


Figure 3.24: Micorstructures de tôles d'acier 1006 émaillées directement (500X).



AVEC PICRATE DE Na 1000X



SANS PICRATE DE Na 1000X

Figure 3.25: Microphotographie au microscope optique de la surface après attaque avec et sans révélateur au picrate de sodium.

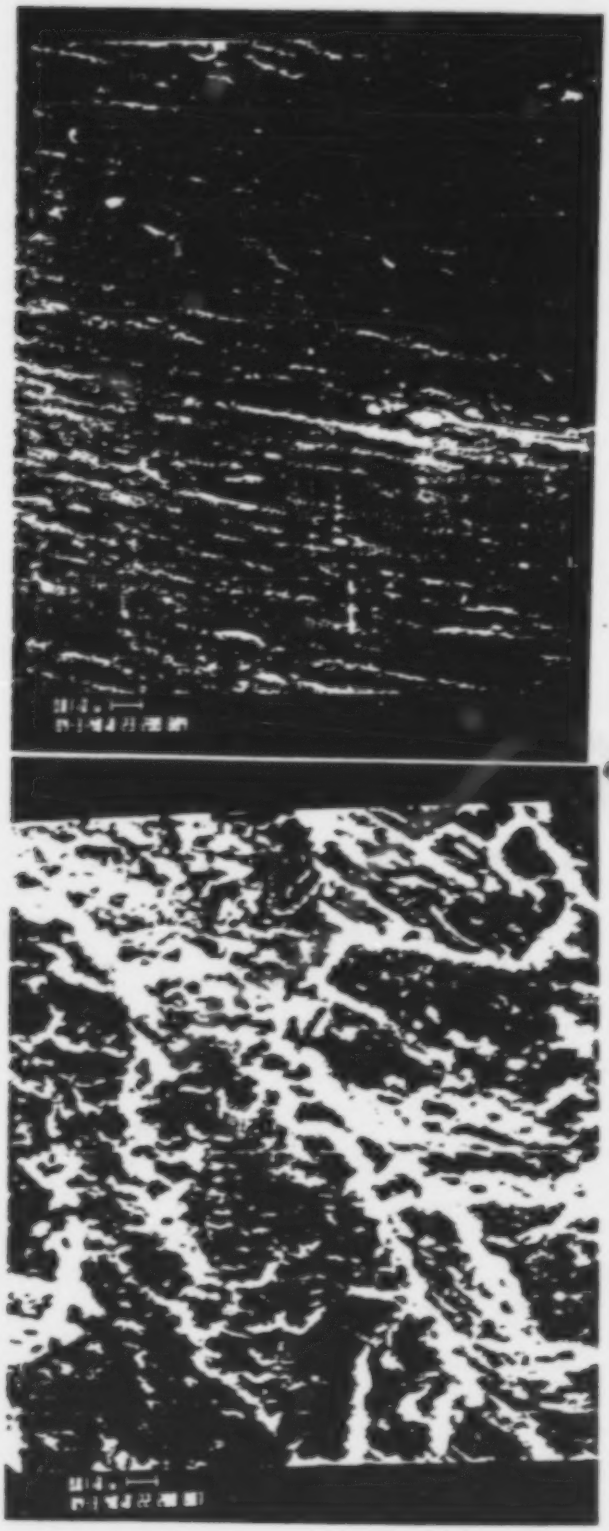
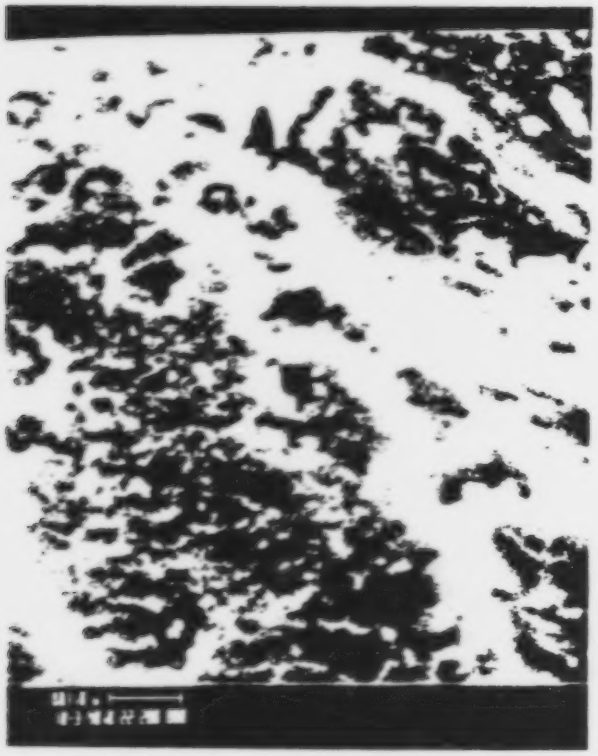


Figure 3.26: Apparence de la surface de la tôle au microscope à balayage avec et sans attaque.



AVEC ATTAQUE
10,000X

Figure 3.26: (Suite)

3.4.3.5.2 Microscopie optique avec révélateur de carbure au picrate de sodium

L'attaque au picrate de sodium bouillant est reconnue pour colorer sélectivement les particules de cémentite. Elle nous a montré une certaine distribution de microzones colorées dont la dimension était comparable aux carbures sphéroides de la matrice. Mais, le manque de profondeur de champs ne nous a pas permis de conclure si les microzones colorées étaient bien des carbures et s'il y avait surconcentration de carbures ou non à ces sites (figure 3.25b).

3.4.3.5.3 Microscopie électronique à balayage

L'examen de la surface au microscope à balayage nous a permis de voir certains sites où il semblait y avoir une agglomération de particules sphéroides peu conductrices. L'étude (fluorescence-X) de ces particules d'environ 0.5 micron n'a pas permis de conclure sur la présence ou non de carbures, mais le manque de bandes caractéristiques de d'autres éléments nous a permis d'éliminer la possibilité de d'autres inclusions sphéroides (figure 3.26).

Cependant, la présence de poussières organiques n'a pu être éliminée et on compte examiner les particules, que l'on voit sur ces photographies, à la microsonde afin de les identifier et si possible, de les quantifier en fonction de leurs positions.

3.4.3.6 Les causes possibles du bullage catastrophique

L'examen de plusieurs tôles d'acier émaillées, nous a permis de résumer quelques phénomènes semblant montrer une certaine influence sur la présence des bulles catastrophiques.

On peut constater à la figure 3.23 que les carbures filiformes présents aux joints de grains ne semblent former que des bulles de faibles et moyennes dimensions. On a conclu qu'il ne semble pas y avoir de relation directe entre la présence à l'interface de ce type de carbures et la présence de bulles catastrophiques. Toutefois, la microrugosité de l'interface ainsi que la présence d'un nombre de joints de grains plus important semblent être reliées aux bulles catastrophiques (figures 3.24).

Les causes exactes de la formation de ces bulles catastrophiques ne sont pas bien connues. On peut penser toutefois, que l'hydrogène absorbé par l'acier durant la cuisson de l'émail et libéré lors du refroidissement le long des joints de grains, pourrait produire certaines bulles. Il y a aussi la possibilité que la dissolution de l'acier produise la mise en saillie de carbures de dimensions importantes (figure 3.8) ou l'agglomération de plusieurs petits carbures à certains sites très attaqués, qui s'oxyderaient très rapidement pour produire des volumes gazeux importants et ponctuels.

3.4.4. Résumé des résultats d'émaillage direct de l'acier 1006 calmé à l'aluminium

Les tôles d'acier 1006 dont l'attaque acide se situe dans l'intervalle proposé montrent une augmentation importante des piqûres visibles alors que pour les aciers trop ou peu attaqués, il y a un manque d'adhérence. Ce manque d'adhérence peut être pallié, dans certaines limites, par l'augmentation du nickel déposé. L'épaisseur d'émail déposé semble aussi jouer un rôle prépondérant sur l'adhérence et l'esthétique de la tôle émaillée. Selon nos résultats, on suggère pour l'utilisation de l'acier 1006 calmé à l'aluminium que la surface de la tôle soit préparée comme suit:

- 40 à 65 g/m^2 d'acier dissous par l'acide;
- 1.0 g/m^2 de nickel déposé;
- 125 à 160 microns d'épaisseur d'émail après cuisson.

Cependant, jusqu'à maintenant, la dimension des pores de la porosité résiduelle de l'émail est encore trop élevée.

3.4.4.1 Reproductibilité des qualités d'émaillage des tôles traitées

On a examiné la variation d'adhérence de l'émail en fonction de la reproductibilité des conditions de préparation proposées. L'épaisseur de l'émail est le facteur le plus difficile à fixer. On peut remarquer sur les figures 3.27 et 3.28 la variation d'épaisseurs obtenue en visant une épaisseur d'émail constante de 120 microns.

Toutefois, les résultats d'adhérence obtenus pour les tôles se situant dans l'intervalle d'épaisseur proposé montrent que la presque totalité de celles-ci se situent dans les domaines moyen à excellent (5.0 à 10.0).

De plus, si on compare les résultats d'adhérence des tôles traitées en laboratoire et celles traitées dans les bains chimiques de Hupp Canada Ltée. (figure 3.28), on remarque que les valeurs d'adhérence sont plus stables dans le cas où les tôles sont traitées dans un bain de plus grand volume.

3.4.4.2 Porosité résiduelle

En modifiant le pré-traitement de la tôle pour l'émaillage direct de l'acier 1006 calmé à l'aluminium, on a obtenu une nette amélioration de l'esthétique de l'émail tout en conservant une adhérence acceptable de celui-ci. Jusqu'à maintenant, nous avons remarqué que la présence des carbures filiformes aux joints de grain ne semble pas modifier le réseau de bulles, tant que la surface effective de contact avec l'émail demeure faible. Les causes potentielles de la porosité résiduelle de l'émail nous semblent donc être l'hydrogène libéré au refroidissement de l'émail et/ou l'oxydation d'agglomérat de carbure en surface après dissolution à

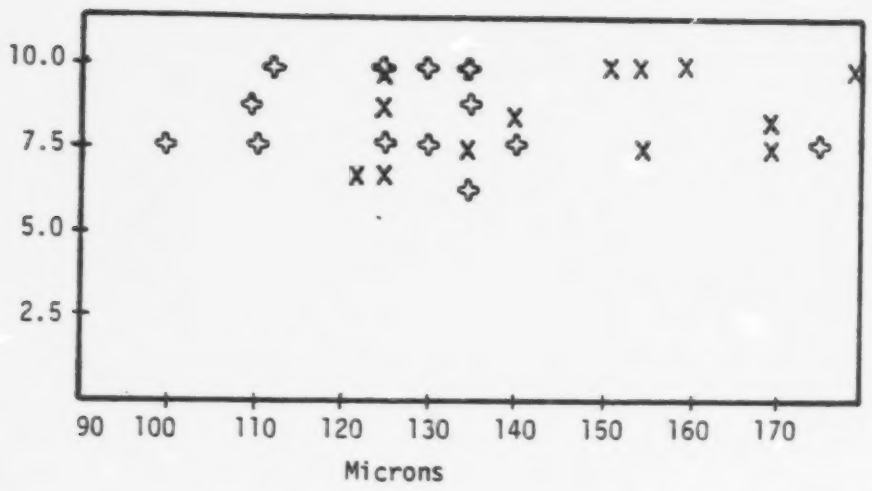


Figure 3.27: Influence de l'épaisseur d'émail sur l'adhérence pour l'acier 1006 traité dans les bains de Hupp Canada. - Série 810331-7-1 à 7-28.

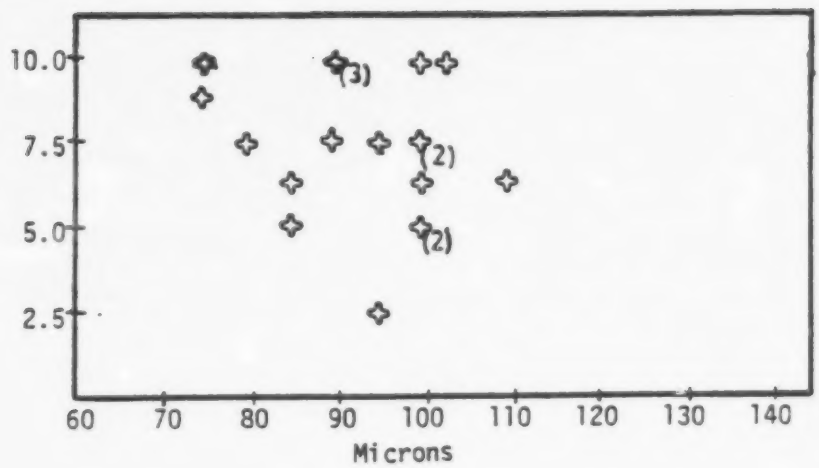


Figure 3.28: Influence de l'épaisseur d'émail sur l'adhérence pour l'acier 1006 traité dans nos laboratoires. - Série 810320-1 à 18.

l'acide. Nous sommes à chercher les preuves qui permettraient de corréler celles-ci à la présence de défauts dans le réseau de bulles et dans la porosité de surface. L'étude à la microsonde de la surface de l'acier après dissolution à l'acide de l'acier, devrait nous permettre de connaître les conditions de surface réelles de la tôle plutôt que d'extrapoler celles-ci en fonction des phénomènes observés dans l'émail.

3.4.4.3 Modification du temps d'immersion pour les traitements

Dans le contexte industriel, les paramètres d'immersion en usine ne permettent pas d'appliquer les modifications proposées sans changer substantiellement les conditions des bains de préparation (tableaux 3.1 et 3.2).

On peut voir que le temps d'immersion pour l'attaque de 40 g/m^2 et pour la déposition de 0.85 g/m^2 de nickel est de l'ordre du double comparativement aux traitements habituels. Normalement, l'industrie utilise une immersion de 5 minutes dans l'acide et 5 minutes dans le bain de sulfate de nickel afin d'empêcher l'engorgement de matériel aux différents bains. La modification des concentrations et des températures de ces traitements demeure une des solutions à étudier pour convenir à cette exigence physique.

Une autre voie d'étude pour émailler l'acier 1006 calmé à l'aluminium est d'employer de nouvelles techniques ou méthodes d'émaillage conçues par l'acier bas-carbone effervescent. Les résultats sont décrits à la section 3.5 de ce rapport.

3.5 Étude des nouveaux émaux développés afin d'émailler les aciers bas-carbone directement

Depuis quelques années, de nouveaux émaux ont été développés afin d'émailler les aciers bas-carbone. Des études ont déjà été effectuées pour examiner le comportement de ces émaux sur des aciers bas-carbone [7]. Les conclusions de ces études semblent confirmer les bonnes qualités

Temps d'immersion (minutes)	poids de Nickel déposé (g)
6	0.40
8	0.75
10	0.95
12	1.04
14	1.20

Tableau 3.1: Variation du dépot de Nickel en fonction du temps d'immersion dans la solution 2g/l de sulfate de Nickel pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium et décapé de 40g/m^2.

Dissolution d'acier (g/m^2)	Temps d'immersion (minutes)
40	9
80	5

Tableau 3.2: Influence de la variation de dissolution d'acier sur le temps d'immersion dans la solution de sulfate de nickel pour déposer 0.85 g/m^2.

d'émaillage (adhérence, esthétique) de ces aciers. L'utilisation d'acier bas-carbone calmé à l'aluminium possédant une concentration en carbone égale ou inférieure à 0,08% a été examinée, et d'après les auteurs, il semble qu'il n'y ait aucune différence appréciable entre cet acier et l'acier bas-carbone effervescent. Dans ce travail, nous allons examiner si l'acier bas-carbone 1006 calmé à l'aluminium peut aussi être émaillé, tout en conservant des qualités mécaniques et esthétiques comparables aux tôles émaillées produites par les méthodes conventionnelles d'émaillage. L'influence de la dimension et de la distribution des carbures de l'acier a aussi été examinée en fonction de différentes méthodes d'émaillage.

3.5.1 Influence du type d'acier utilisé

On émaillera des tôles possédant différentes compositions chimiques et différentes structures microscopiques, afin de vérifier les conditions d'émaillage du nouveau procédé "Uni-Process" de la compagnie Chicago Vitrious.

3.5.1.1 Qualités d'acier examinées

Les variantes que nous étudions se subdivisent en deux catégories. Ce sont les aciers calmés à l'aluminium et les aciers effervescents. On a donc sélectionné quelques tôles d'acier bas carbone calmé à l'aluminium bobinées à différentes températures et des tôles d'acier effervescent décarburé et non décarburé (tableau 3.3). En variant la température de bobinage des tôles d'acier calmé à l'aluminium, on a obtenu des échantillons possédant trois variantes structurelles différentes pour des aciers dont la composition en carbone est similaire. L'annexe E présente les micrographies (microstructure) des différentes tôles d'acier étudiées ainsi que leurs spécifications. On pourra ainsi vérifier l'influence de la présence de carbures et de leurs distributions en présence d'aluminium, sur les qualités d'émaillage de ces différents émaux.

QUALITES D'ACIER	# IDENTIFICATION	TYPES DE GRAINS	TYPES DE CARBURES
1006 Calmé à l'Al.	55	PANCAKE	Massif au joint de grains
1006 Calmé à l'Al.	80	POLYGONAUX	Fin, bien distribué
1006 Calmé à l'Al.	134	PANCAKE	Fin, bien distribué
EFFERVES-CENT	CV	POLYGONAUX	Fin
EFFERVES-CENT DE CARBURE	V	POLYGONAUX	----

Tableau 3.3: Qualités des aciers utilisés.

ACIER BAS CARBONE

- acier bas carbone (≈ 0,05%C) calmé à l'Al, bobiné à 540^{0}C (1000^{0}F) (grains "pancake", carbures fins);
- acier bas carbone (≈ 0.05%C) calmé à l'Al, bobiné à 695^{0}C (1280^{0}F) (grains polygonaux, carbures fins);
- acier bas carbone (≈ 0.05%C) calmé à l'Al, bobiné à 715^{0}C (1320^{0}F) (grains "pancake", carbures massifs).

ACIER EFFERVESCENT

- décarburé;
- enamelling iron (bas carbone effervescent).

3.5.2 Méthodes d'émaillage examinées

Les différentes méthodes d'émaillage sont exclusivement celles qui permettent l'émaillage direct (tel que le Direct-on et l'Uni-Process) ainsi que celles conçues pour être utilisées sur des aciers bas-carbone (telles que le B_7 et l'Uni-Process). Ces méthodes sont décrites aux annexes I et J et leurs principales étapes de préparation sont résumées au tableau 3.4

On a émaillé nos différentes qualités d'acier selon deux méthodes conventionnelles et deux méthodes nouvellement développées par Chicago Vitrious. Tous les émaux utilisés dans cette section sont produits par Chicago Vitrious et leurs numéros d'identification sont indiqués à l'annexe J. Il est à noter que la composition de l'émail de finition utilisée pour tous les procédés à sec est la même, ainsi que celle pour tous les procédés humides. Comme la composition diffère entre un émail déposé à sec et un émail déposé en suspension humide, on devra tenir compte de cette différence lorsque l'on comparera le réseau de bulles des différents procédés. On espère pouvoir déterminer par cette étude quelle méthode d'émaillage convient le mieux à telle qualité d'acier. Nous allons premièrement discuter des différences fondamentales entre ces techniques:

TRAITEMENTS UTILISES / METHODES D'EMAILLAGE	DEGRAISSAGE ALKALIN (95-100°C)	ATTAQUE ACIDE (65-70°C)	NICKELAGE pH= 3.5 (60-70°C)	NEUTRALISEUR	MPC DEPOSITION ELECTROSTATIQUE	DEPOSITION HUMIDE (EM. DE BASE)	SECHAGE	CUISSON 1450°F	DEPOSITION ELECTROST. DE (EM. FINITION)	DEPOSITION HUMIDE-EMAIL DE FINITION-	SECHAGE	CUISSON 1480°F
DIRECT-ON HUMIDE	X	X	X	X						X	X	X
DIRECT-ON ELECTRO-STATIQUE	X	X	X	X					X			X
B_7 HUMIDE	X			X		X	X	X		X	X	X
UNI-PROCESS ELECTRO-STATIQUE	X			X	X				X			X

Tableau 3.4: Résumé des différentes étapes d'opération pour les différents types d'émaillage étudiés.

- "Direct-on" humide
- B_7 humide
- "Direct-on" sèche (déposition électrostatique)
- Uni-Process (déposition électrostatique).

3.5.2.1 Techniques de préparation de ces nouvelles méthodes émaillage

3.5.2.1.1 Traitement chimique de l'acier

La première étape de ces méthodes est un nettoyage alcalin afin de nettoyer la surface de l'huile de protection et de la préparer à accueillir le dépôt d'émail. La méthode de préparation chimique de la tôle d'acier est expliquée à l'annexe C.

Après dégraissage de la tôle dans une solution alcaline maintenue à 200°F et rinçage, l'acier a été attaqué à l'acide sulfurique 8% à chaud (175°F) et sans agitation. Puis on a déposé le nickel en immergeant la tôle décapée dans une solution de sulfate de nickel maintenue à 160°F et un pH de 3.5. La tôle ainsi nickelée est neutralisée, et finalement séchée afin de minimiser les risques d'enrouillement de la surface préalable à la déposition de la suspension d'émail.

Les quantités d'acier prélevées et de nickel déposées sont respectivement d'environ 40 g/m^2 pour l'attaque acide et de 1.08 g/m^2 pour le nickelage. Au tableau 3.5 on montre les quantités obtenues en fonction des différentes qualités d'acier utilisées.

Toutefois, il est important de remarquer qu'il n'y a que les tôles qui seront émaillées par les méthodes "Direct-on" qui ont subies l'attaque à l'acide et le nickelage. Les autres ne seront que dégraissées et neutralisées.

IDENTIFICATION DES QUALITES D'ACIERS	DISSOLUTION D'ACIER (g/m^2) POUR UN TEMPS DE					TEMPS FIXE POUR DISSOUDRE 35 g/m^2 (min.)	TEMPS FIXE POUR DEPOSER 1.0 g/m^2 DE NICKEL (min.)
	1 min.	3 min.	5 min.	7 min.	10 min.		
55	8.68	17.36	26.00	34.70	---	8 min.	3 min.
80	2.17	6.51	13.00	---	32.55	12 min.	3 min.
134	6.29	28.21	46.65	---	---	4 min.	8 min.
CV	8.10	18.98	48.82	---	---	7 min.	1.5 min.
V	4.90	23.87	39.06	---	---	5 min.	7 min.

Tableau 3.5: Détermination du temps d'immersion dans l'acide sulfurique 8% (75°C) et dans la solution de $NiSO_4.6H_2O$ (80°C) et pH égale à 3.5 pour dissoudre 35 g/m^2 d'acier et déposer $1 g/m^2$ de nickel.

3.5.2.1.2 Application du revêtement d'émail

Les deux méthodes de déposition utilisées sont la projection d'une suspension humide d'émail et la projection électrostatique d'une poudre sèche d'émail. Les détails de ces méthodes ainsi que leurs principaux avantages sont décrits aux annexes I et J. La projection électrostatique est utilisée pour la méthode "Direct-on sèche" (D-O-S) et pour la nouvelle méthode Uni-Process, alors que la méthode de projection humide conventionnelle est utilisée pour la méthode "Direct-on humide" (D-O-H) et la nouvelle méthode B_7.

Pour chacune de ces méthodes d'émaillage, on a préparé de deux à quatre échantillons de chacune des qualités d'acier étudiées. Ceux-ci ont été numérotés tels qu'indiqués au tableau 3.6. Pour la méthode Uni-Process, on a étudié deux différents rapports émail de base/émail de finition. Le rapport représenté par l'indication Uni-Process "a", indique les tôles possédant un rapport d'environ 1:3, et ce sont celles qui ont donné les meilleurs résultats d'adhérence. La série "b", dont le rapport est plus faible, a donné des résultats d'adhérence très faible.

3.5.2.1.3 Cuisson des tôles émaillées

Lors de la cuisson, les échantillons sont disposés sur un support (figure 3.29) et ils sont cuits dans un four à sol maintenu à 805°C (1480°F) pour l'émail de finition et 790°C (1450°F) pour l'émail de base du procédé deux couches, deux cuissons (B_7). Les autres méthodes d'émaillage n'ont utilisé qu'une seule cuisson à 805°C (1480°F).

Après la fermeture de la porte du four, les échantillons ont été laissés 4 minutes et demi dans celui-ci. Puis on les a refroidis directement à l'air. Pour minimiser la possibilité d'introduire une erreur sur la température de cuissons qui serait due à un gradient thermique dans le four, on a effectué une permutation de position pour les pièces possédant le même couple acier-émail (tableau 3.7).

QUALITES D'ACIER / PROCEDE D'EMAILLAGE	B_7	UNI PROCESS a	UNI PROCESS b	DIRECT-ON ELECTROSTATIQUE	DIRECT-ON HUMIDE
55	1 à 4	5-8	6-7	9-10	11-12
80	1 à 4	5-8	6-7	9-10	11-12
134	1 à 4	5-8	6-7	9-10	11-12
CV	1 à 4	5-8	6-7	9-10	11-12
V	1-2	3-8	4-6	5	7
137	-----	1	--	-----	-----

Tableau 3.6: Numération des tôles utilisées en fonction de la qualité d'acier et de la méthode d'émaillage.

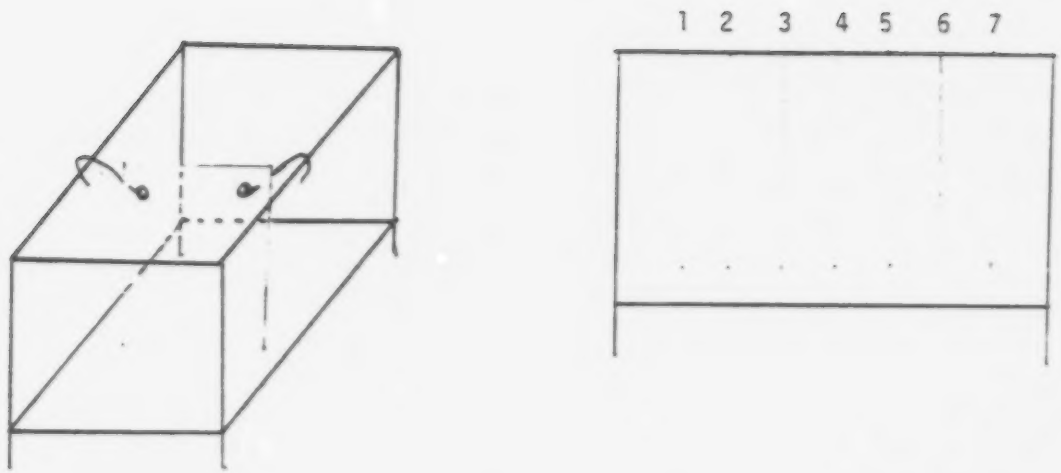


Figure 3.29: Disposition des échantillons durant la cuisson.

POSITION SUR LE PORTE ECHANTILLON. / # DE LA PLAQUE	1	2	3	4	5	6	7
i j r 1 5 9	X	CV (i.j.r.)	55 (i.j.r.)	V (1.3.5)	80 (i.j.r.)	134 (i.j.r.)	X
2 6 10	X	134 (i.j.r.)	CV (i.j.r.)	V (2.8.X)	55 (i.j.r.)	80 (i.j.r.)	X
3 7 11	X	80 (i.j.r.)	134 (i.j.r.)	V (X.6.X)	CV (i.j.r.)	55 (i.j.r.)	X
4 8 12	X	55 (i.j.r.)	80 (i.j.r.)	V (X.4.7)	134 (i.j.r.)	CV (i.j.r.)	X

Tableau 3.7: Ordre de permutation des plaques sur le porte-échantillons.

L'étude de la microstructure et des autres paramètres de qualité n'a pas indiqué d'influence due au gradient thermique qui aurait pu exister dans le four. Donc la permutation ne semble pas obligatoire. Toutefois pour des raisons sécuritaires nous avions effectué celle-ci.

3.5.3 Évaluation des tôles émaillées selon les différentes méthodes

On a étudié l'adhérence, l'esthétique et la résistance aux traces d'ongle ("fishscaling") de l'émail en fonction des différentes qualités d'acier.

Les méthodes d'évaluation de ces propriétés sont décrites à l'annexe G. Les annexes K et L présentent les caractéristiques des tôles pour un couple émail-acier donné.

3.5.3.1 Adhérence de l'émail à la tôle émaillée

L'adhérence après l'essai d'impact est présentée à l'annexe L en fonction des qualités d'acier et des méthodes d'émaillage utilisées. L'évaluation de la valeur d'adhérence pour les différents aciers et des différentes méthodes est montrée au tableau 3.8.

3.5.3.1.1 Méthode Direct-on

Les tôles d'acier bas-carbone calmé à l'aluminium, ayant des carbures de faible dimension, possèdent une adhérence équivalente aux tôles d'acier effervescent. Toutefois, la tôle possédant des carbures massifs (55) montre une adhérence de l'émail presque nulle.

3.5.3.1.2 Méthode B_7

L'acier bas-carbone calmé à l'aluminium possédant des carbures de faible dimension, des grains "pancakes", une valeur de cuivre résiduelle inférieure à 0.03% et émaillée par la méthode B_7, montre une adhérence comparable aux aciers effervescents, alors que pour les autres aciers bas-carbone calmés à l'aluminium l'adhérence est plus faible.

QUALITE D'ACIER \ METHODES D'EMAILLAGE	DIRECT-ON HUMIDE	DIRECT-ON ELECTROSTATIQUE	B_7 HUMIDE	a) UNI PROCESS	b) ELECTROSTATIQUE	
GRAINS PANCAKES	0.0	0.0	2.5	7.5	1.0	AdH
CARBURES MASSIFS	6.5	6.0	6.5	7.0	9.0	EST.
#55	6.5	6.0	9.0	14.5	10.0	TOTAL
GRAINS POLYGONAUX	8.5	6.0	1.0	8.5	3.0	AdH
CARBURES FINS	5.5	4.5	6.0	4.0	5.0	EST.
#80	14.0	10.5	7.0	12.5	8.0	TOTAL
GRAINS PANCAKES	10.0	8.0	7.5	8.0	1.0	AdH
CARBURES FINS	0.0	2.0	6.5	5.0	8.0	EST.
#134	10.0	10.0	14.0	13.0	9.0	TOTAL
EFFERVESCENT	9.5	8.0	7.5	8.5	0.0	AdH
BAS-CARBONE	6.0	7.0	6.5	8.0	9.0	EST.
#CV	15.5	15.0	14.0	16.5	9.0	TOTAL
EFFERVESCENT	9.5	8.0	8.0	8.0	0.0	AdH
DECARBURE	8.5	9.0	8.5	9.0	9.0	EST.
#V	18.0	17.0	16.5	17.0	9.0	TOTAL

Tableau 3.8: **Evaluation cumulative des qualités d'émaillage pour les aciers et émaillages étudiés.**

3.5.3.1.3 Méthode Uni-Process

Pour la méthode Uni-Process, les variantes d'acier que nous avons examinées ne semblent pas influencer de façon importante l'adhérence de l'émail. Il semble que ce soit plutôt le rapport (émail de base/émail de finition) qui influe sur les qualités d'adhérence de l'émail. On a donc varié le rapport d'épaisseur d'émail de base et d'émail de finition pour trouver le meilleur couple esthétique-adhérence. Les résultats, indiqués au tableau 3.9 montrent que le rapport d'émail idéal semble être 1 pour 3 (25% émail de base, 75% émail de finition).

3.5.3.2 Esthétique de la tôle émaillée

3.5.3.2.1 Examen à contre-jour des tôles émaillées

3.5.3.2.1.1 Méthode "Direct-on"

Pour les méthodes conventionnelles (Direct-on), les résultats montrent bien que les aciers bas-carbone calmés à l'aluminium ne peuvent être émaillés en conservant les traitements chimiques conventionnels de la tôle. Soit que l'on obtienne une mauvaise adhérence (55) ou une mauvaise apparence de l'émail.

L'acier effervescent non décarburé (CV) donne toutefois de bons résultats ainsi que l'acier effervescent décarburé (V) qui permet l'émaillage Direct-on idéal.

3.5.3.2.1.2 Méthode B_7

Pour cette nouvelle méthode d'émaillage, on a noté une similitude au niveau de l'esthétique de toutes les tôles émaillées. En effet, pour toutes les qualités d'acier, on a remarqué de légers défauts à la surface mais leurs nombres et leurs dimensions étaient faibles. On a donc jugé l'esthétique acceptable et on doit conclure que cette méthode n'est que peu influencée par les qualités d'acier.

#IDENTIFICATION DE LA PLAQUE	POID D'EMAIL DE BASE (g)	POID D'EMAIL DE FINITION (g)	ADHE-RENCE
134-U	0.7	4.9	2.5
134-V	0.6	5.1	2.5
134-W	1.1	4.8	5.0
134-X	1.1	5.0	5.0
134-Y	1.6	5.0	7.5-10.0
134-Z	1.7	5.3	7.5-10.0

Tableau 3.9: Modification du rapport émail de base sur émail de finition afin de déterminer son influence sur l'adhérence de l'émail Uni-Process sur l'acier 1006 calmé à l'aluminium.

3.5.3.2.1.3 Méthode Uni-Process

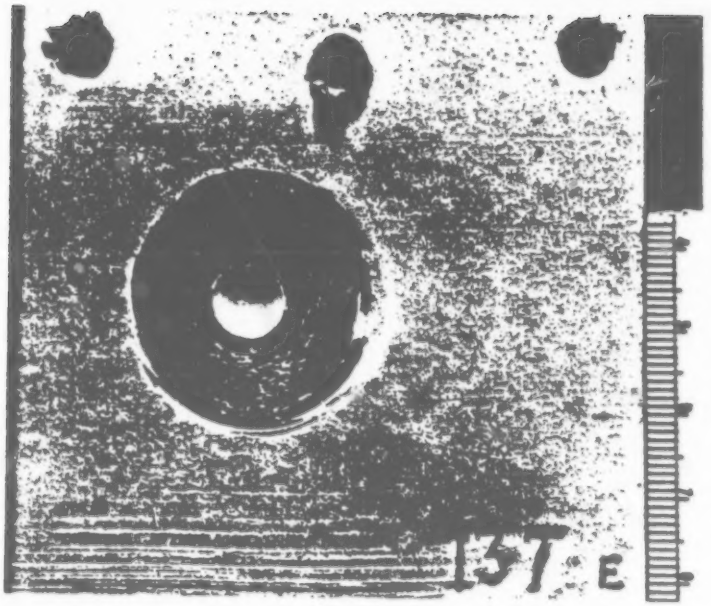
Pour la nouvelle méthode électrostatique, on a remarqué des points noirs à la surface pour toutes les qualités d'acier. L'examen d'une tôle possédant certaines zones rouillées nous a permis de remarquer l'influence de la rouille sur les qualités d'émaillage obtenues par cette méthode (figure 3.30).

La minimisation de l'émail de base semblait produire une diminution quantitative de ces défauts (figure 3.30b). Néanmoins des essais effectués sur des tôles pré-rouillées (Annexe M) ont montré que pour un rapport d'épaisseur d'émail de base sur émail de finition aussi faible que 1:7, il demeure des points noirs à la surface. Il faut donc protéger la tôle de la rouille avant l'émaillage par la méthode Uni-Process si on veut minimiser la possibilité de points noirs.

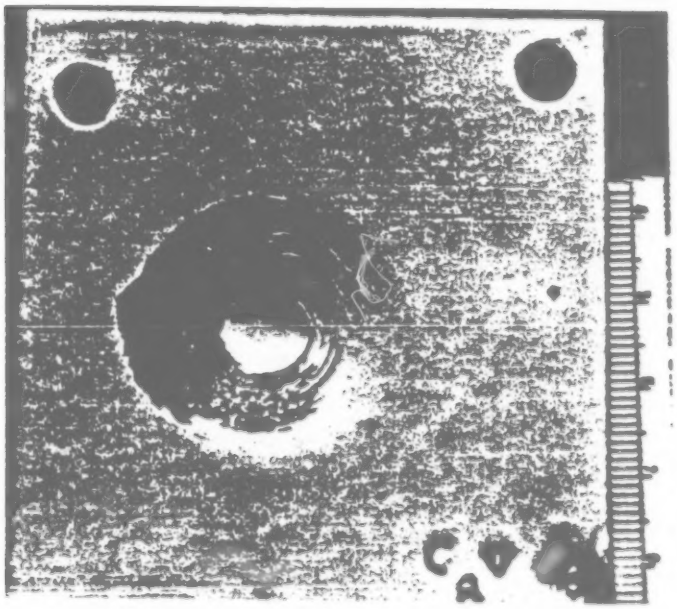
La qualité d'acier ne semble pas être le facteur prédominant pour cette méthode d'émaillage. Toutefois, on a remarqué pour les aciers effervescents bas-carbone et décarburés ainsi que pour l'acier calmé à l'aluminium, possédant des carbures massifs et des grains pancakes, qu'il y avait une quantité moindre de points noirs à la surface.

3.5.3.2.2 Examen de la porosité ouverte de surface

La dimension et la distribution de pores à la surface de l'émail jouent un rôle prépondérant sur les qualités esthétiques de la pièce émaillée. En effet, le diamètre de ces pores possède une valeur limite pour qu'ils ne puissent être détectés visuellement. On a étudié cette porosité ouverte grâce à l'examen de la surface sous un grossissement de 6.5X. On a utilisé l'accessoire de macroscopie de l'Ultraphot de Zeiss



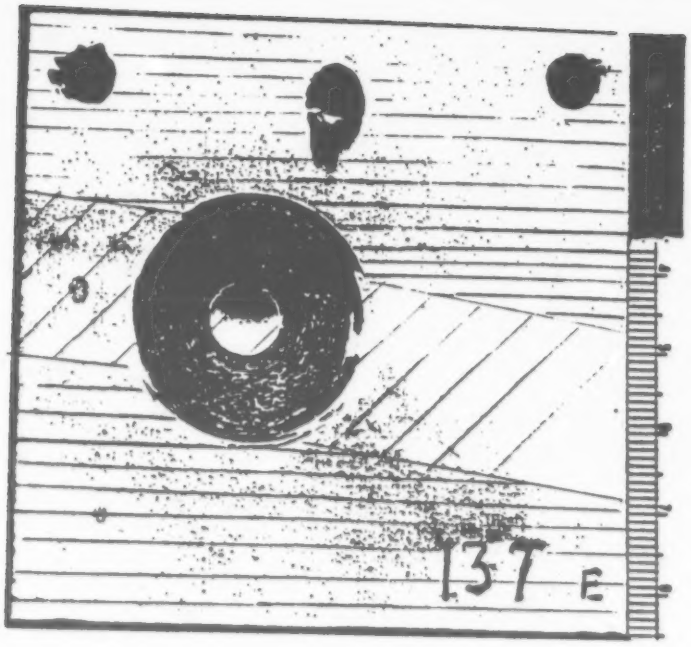
A



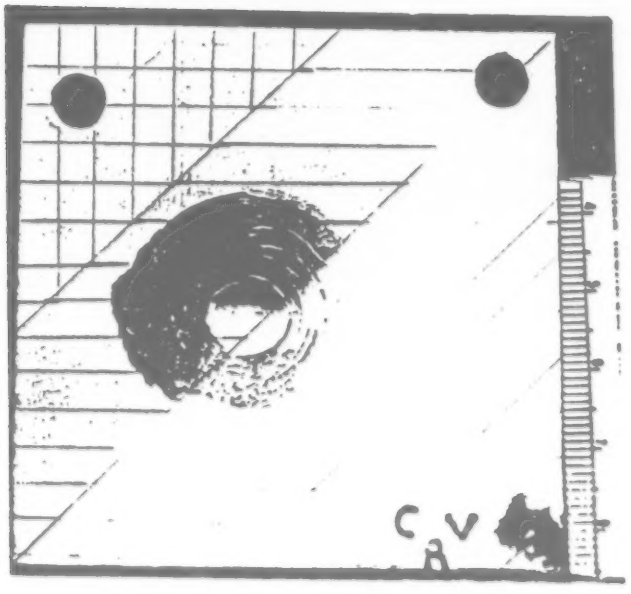
B

Figure 3.30: Tôles pré-rouillées afin d'évaluer l'influence du niveau d'enrouillement des tôles sur la méthode Uni-Process.

A) rapport émail 1:2
B) rapport émail 1:5.



C



Niveau de rouille

important

moyenne

faible

D

Figure 3.30:
(suite)

pour effectuer nos observations (Annexe G). Cette étude nous a permis d'évaluer la dimension limite de détection visuelle de la porosité ouverte à une valeur d'environ 100 microns.

Aux tableaux 3.10 et 3.11, on remarque que pour nos différents aciers, la dimension et la distribution des porosités ouvertes sont très différentes en fonction de la méthode d'émaillage. Sur ces tableaux, il y a deux types de porosités caractéristiques. Il s'agit des porosités dites profondes et celles dites superficielles. La porosité superficielle joue un rôle minime comparativement aux porosités profondes sur les qualités esthétiques de l'émail. Notons que la plupart des résultats indiqués aux tableaux 3.10 et 3.11 proviennent de deux plages différentes de la surface de l'émail d'une même tôle. C'est la raison pour laquelle nous avons des fractions de porosité.

3.5.3.2.2.1 Méthodes Direct-on

L'examen des tôles d'acier effervescent décarburé n'a montré que très peu de pores de dimension supérieure à 100 microns. Pour l'acier effervescent bas-carbone, nous avons légèrement plus de pores de diamètre supérieur à 100 microns. Alors que l'acier bas-carbone calmé à l'aluminium montre beaucoup de pores ouverts de dimension supérieure à 100 microns.

On a trouvé que pour les aciers calmés à l'aluminium, celui possédant des carbures massifs donne le moins de porosités alors que celui ayant des carbures fins sphéroides et des grains de type "pancake" donne la porosité maximum.

Si on compare la porosité entre la méthode humide et la méthode électrostatique (sèche), on voit que la méthode humide donne plus de porosités que la méthode électrostatique.

# DE PLAQUES EMAILLEES / DIAMETRE DE LA POROSITE OUVERTE	B7 134 #-3	" 80 # 3	" 55 # 3	" CV # 3	" V # 2	UP 134 # 7	UP 80 # 7	UP 55 # 7	UP CV # 7	UP V # 6	UP* 134 # 8	UP* 80 # 8	UP* 55 # 8	UP* CV # 8	UP* V # 8	DOS 134 #10	DOS 80 #10	DOS 55 #10	DOS CV #10	DOS V # 5	DOH 134 #12	DOH 80 #12	DOH 55 #12	DOH CV #12	DOH V # 7	
0 à 50 M	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	PROF.
																										SUP.
51 à 100 M		0																								PROF.
		1																								SUP.
101 à 150 M	0	0		0	0	2	4	5	0	0	2	6	1	2	0	16	18		2	0				1	0	PROF.
	1	0		1	0	2	0	2	0	0	0	2	0	0	1	16	0		1	3				0	1	SUP.
151 à 200 M	0	0	2	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	6	1	30	0	1	25		1	0	0	PROF.
	0	0	3	0	0	1	1	0	0	1	4	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0		3	1	0	SUP.
201 à 300 M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	3	0	0	0	10	0	0	1	0	0	2	0	0	0	PROF.
	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	SUP.
301 & plus M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0.5	0.5	0	0	4	0	0	0	0	PROF.
	1	0	1	0.5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	3	1	0	0	0	14	2	1	0.5	0	SUP.

Tableau 3.10: Distribution de la dimension des porosités ouvertes de surface en fonction des qualités d'acier et des différentes méthodes d'émaillage (nombre de pores indiqués par cm^2).
* Méthode de Uni-Process avec bonne adhérence.
↦ Le bas de la flèche indique le diamètre moyen de la porosité de base.

PLAQUES EMAILLEES / DIAMETRE DE POROSITE OUVERTE	134 #3 B7	7 UP	8 U.P.*	10 DOS	12 DOH	80 #3 B7	7 UP	8 UP*	10 DOS	12 DOH	55 #3 B7	7 UP	8 UP*	10 DOS	12 DOH	CV #3 B7	7 UP	8 UP*	10 DOS	12 DOH	V #3 B7	7 UP	8 UP*	10 DOS	12 DOH	
0 à 50 M	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	PROF.
																										SUP.
51 à 100 M						0	↑	↑	↑	↑		↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	PROF.
						1																				SUP.
101 à 150 M	0	2	2	16	↑	0	4	6	18	↑		2	1	↑	↑	0	0	2	2	1	0	0	0	0	0	PROF.
	1	2	0	16		0	0	2	0			5	0			1	0	0	1	0	0	0	1	3	1	SUP.
151 à 200 M	0	0	1	6	2:5	0	0	0	1	↑	2	0	0	30	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	PROF.
	0	1	4	0	6	0	1	0	0		3	1	0	0	3	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	SUP.
201 à 300 M	0	0	0	10	0	0	0	3	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0.5	0	0	0	PROF.
	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	1	SUP.
301 et plus M	0	0	0	2	4	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	PROF.
	1	0	0	3	14	0	0	0	1	2	1	0	0	0	1	0.5	1	1	0	0.5	0	0	0	0	0	SUP.

Tableau 3.10: Distribution de la dimension des porosités ouvertes de surface en fonction des variantes d'acier et des différentes méthodes d'émaillage. (nombre de pores indiqués par cm^2).

* Méthode de Uni-Process avec bonne adhérence.

↑ Le bas de la flèche indique le diamètre moyen de la porosité de base.

Pour ces deux méthodes "Direct-on", on remarque que l'esthétique semble augmenter avec la dimension des carbures alors que la dimension des grains ne semble pas jouer un rôle très important.

3.5.3.2.2.2 Méthode d'émaillage à deux couches et deux cuissons (B_7)

Pour cette méthode, les résultats sont très comparables pour toutes les variantes d'acier examinées. La dimension des pores se situe principalement au-dessous de 100 microns de diamètre. Quelques indices ont montré pour l'acier 1006 que l'acier aux carbures fins sphéroides et aux petits grains donne une meilleure qualité esthétique, mais la variation n'est pas assez importante pour être déterminante.

3.5.3.2.2.3 Méthode d'émaillage en deux couches et une seule cuisson (Uni-Process)

On a examiné pour cette étude seulement les tôles émaillées selon le bon rapport d'émail de base sur émail de finition (meilleure qualité d'adhérence). Il a été déterminé que l'acier effervescent bas-carbone donne avec l'acier effervescent décarburé les meilleures résultats. Puis viennent dans l'ordre, la tôle d'acier 1006 au carbure massif, suivie de la tôle aux carbures fins et sphéroides. Cette fois encore, la dimension des grains ne semble pas jouer un rôle important.

Ainsi, la composition de l'acier ne semble pas modifier les qualités d'adhérence de la tôle émaillée de façon appréciable, mais l'esthétique semble légèrement influencée.

3.5.3.3 Etude de la microstructure des tôles émaillées

Des montages métallographiques montrant la section émail-acier ont été examinés afin de définir la cause du bullage catastrophique.

3.5.3.3.1 Microstructure des tôles émaillées par la méthode "Direct-on"

Tous les aciers traités par les méthodes Direct-on, humide et électrostatique, montrent que le réseau de bulles produit par la méthode humide est beaucoup moins important que celui obtenu par la méthode électrostatique à sec.

Pour la méthode électrostatique, on remarque que le réseau de bulles semble commencer à une certaine distance de l'interface et qu'il se poursuit parallèlement à la surface de l'acier. Il ne semble pas y avoir de bulles de dimensions importantes à l'interface de l'acier. Ceci pourrait expliquer le manque d'adhérence de l'émail de finition à l'interface émail-interface, puisque les bulles sont alignées presque linéairement, ce qui pourrait rendre l'émail plus fragile.

Les qualités d'aciers semblent toutefois influencer le réseau de bulles. Ainsi les aciers bas-carbone calmés à l'aluminium montrent périodiquement un nombre important de bulles catastrophiques. L'acier 1006 possédant des carbures fins sphéroides et des grains pancakes (134) montre le pire réseau de bulles suivi de l'acier possédant des carbures fins sphéroides et des grains polygonaux (80). L'acier ayant les carbures massifs et les grains pancakes (55) a montré un bon réseau mais l'adhérence de l'émail à l'acier est faible.

L'examen au microscope optique de l'acier à l'origine des bulles catastrophiques n'a pas montré la présence de carbures spécifiques responsables de celles-ci. On a même remarqué la présence de carbures filiformes aux joints de grains débouchant à l'interface et qui ne semblent créer que des bulles de dimension normale.

La présence de microrugosité et de nombreux joints de grains à la base des bulles catastrophiques a déjà été remarquée et discutée précédemment (section 3.4.3.6).

3.5.3.3.2 Microstructure des tôles émaillées par la méthode B_7

L'influence de la variante d'acier sur le réseau de bulles obtenu par cette méthode d'émaillage semble très faible. Les bulles de dimensions importantes sont emprisonnées à l'intérieur de la couche d'émail de base alors que le réseau de bulles de l'émail de finition est normal. Pour le bullage catastrophique, on a trouvé peu de ce type de bulles sur tous nos échantillons de tôles émaillées. L'influence de la qualité d'acier sur le réseau de bulles n'a pas été remarquée pour cette méthode d'émaillage puisqu'on retrouve le même type de bulles sur toutes les qualités d'acier étudiées.

3.5.3.3.3 Microstructure des tôles émaillées par la méthode Uni-Process

Tout comme pour la méthode précédente (B_7), les bulles importantes demeurent dans la couche d'émail de base, alors que le réseau de l'émail de finition est relativement normal. On peut noter toutefois que les bulles de dimensions moyennes sont présentes dans le réseau de l'émail de finition.

Pour le bullage catastrophique, comme pour la méthode précédente (B_7), les échantillons examinés n'ont pas montré d'influence en fonction des différents aciers utilisés.

Nous avons toutefois essayé de déterminer la provenance des autres imperfections de surface de l'émail telles que les nombreux points noirs. Plusieurs phénomènes plutôt qu'un seul semblent expliquer leur provenance. On remarque à la figure 33 qu'il semble y avoir une aspiration créée par la formation d'une bulle de dimension importante. Cette bulle proviendrait donc d'une réaction qui se serait produite à la surface de l'acier (rouille, pollution de surface...).

Tandis que si l'on regarde la figure 3.31, on voit un défaut qui pourrait provenir d'un agglomérat d'émail de base et donc qui ne dépend pas d'une réaction quelconque à la surface de l'acier.

Finalement, tel que discuté précédemment, c'est la variation du rapport d'épaisseur de l'émail entre les deux séries étudiées qui influence l'adhérence pour la méthode Uni-Process. Ainsi les échantillons possédant une épaisseur moindre d'émail de base donnent des résultats d'adhérence plus faible.

3.5.4 Étude de la résistance à l'écaillement en trace d'ongle

3.5.4.1 Méthode de cyclage thermique

On a utilisé la méthode proposée par Andrews [6] qui suggère de cycler la tôle à hautes et basses températures et de regarder la progression de l'écaillement. Nous avons appliqué cette méthode à des tôles ayant un seul côté émaillé ainsi que sur des tôles ayant un côté émaillé en deux couches et l'autre avec seulement la couche d'émail de base. Les résultats n'ont montré aucune progression d'écaillement sur les différents aciers émaillés par les méthodes B_7 et Uni-Process.

3.5.4.2 Méthode d'attente

On a examiné périodiquement, sur une période de neuf mois, l'évolution d'écaillement à la surface de l'émail mais nous n'avons pas remarqué de variation durant cette période.

Il faut toutefois noter qu'une des quatre plaques d'acier possédant des carbures fins sphéroïdes (134), traitée par la méthode B_7, a montré un seul écaillement dû à l'hydrogène ("Fishscaling") et ce, avant le début des méthodes d'évaluation.

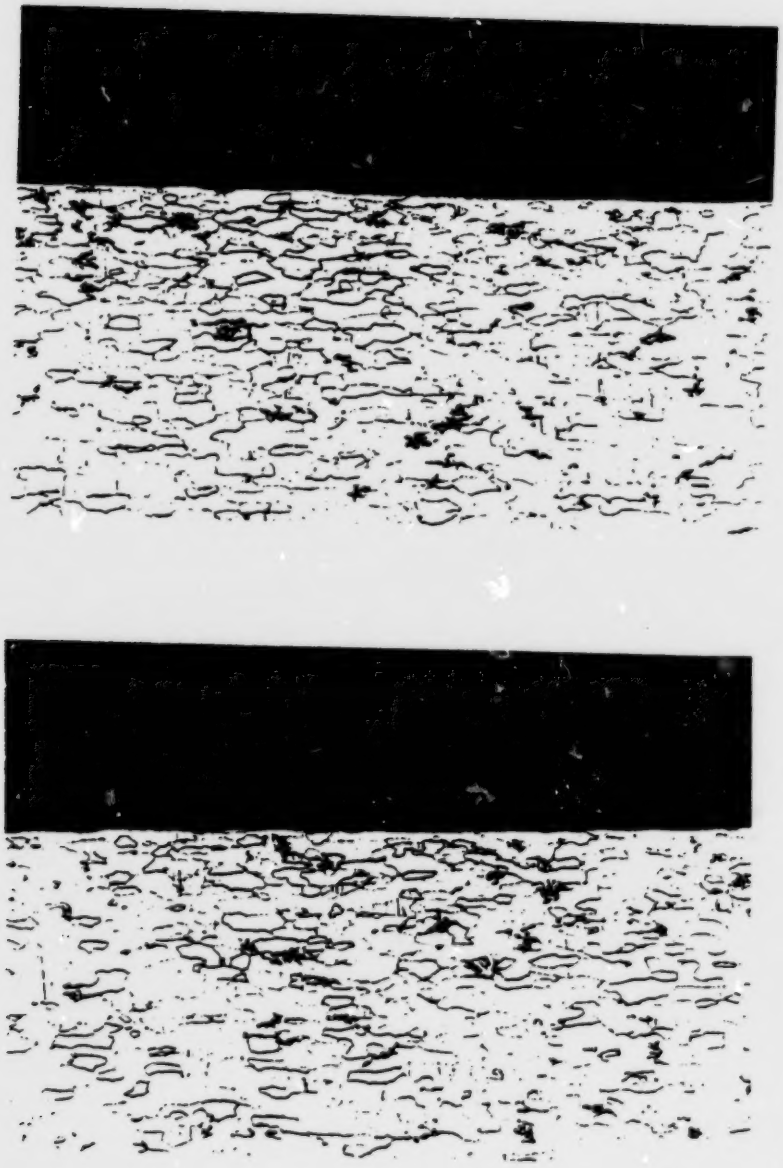


Figure 3.31: Microphotographie montrant différentes causes de piqûres noires à la surface de l'émail Uni-Process.

3.5.5 Résumé des résultats d'émaillage obtenus par l'utilisation de ces différents émaux

L'emploi des nouveaux émaux (B_7 et Uni-Process) sur toutes les qualités d'acier examinées donne, dans les conditions idéales de déposition, de bonnes à d'excellentes qualités d'adhérence et d'esthétique. La variation de la microstructure et de la dimension des carbures pour les aciers calmés à l'aluminium n'introduisent pas de modification importante du réseau d'émail produit. Toutefois, la méthode Uni-Process a montré une certaine faiblesse vis-à-vis la présence de points noirs à la surface de la tôle. On compte examiner plus en détail l'influence du degré d'enrouillement de la surface sur la présence de ces points noirs.

Pour la méthode conventionnelle d'émaillage direct, on a remarqué que l'obtention d'une qualité esthétique semble produire une diminution des qualités d'adhérence de l'émail. Les résultats montrent que pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium, l'utilisation d'un acier possédant des carbures fins et des grains polygonaux donne le meilleur couple esthétique-adhérence. Ce type d'acier exige toutefois une teneur d'aluminium plus faible que celles obtenues habituellement pour les aciers coulés en continu.

On conclut donc que l'acier bas-carbone calmé à l'aluminium peut, selon certaines conditions, être émaillé directement par les nouvelles méthodes d'émaillage et que l'émaillage direct, par la méthode conventionnelle semble pouvoir être amélioré par un choix judicieux de sa microstructure.

3.6 Conclusion

L'émaillage de différentes tôles d'acier bas-carbone calmé à l'aluminium et d'acier effervescent bas-carbone non décarburé et décarburé, selon les méthodes Uni-Process, B_7 et Direct-on, a été effectué. Les résultats ont permis de définir les limites d'applicabilité de l'acier bas-carbone (1006) calmé à l'aluminium à l'émaillage direct.

Pour la méthode Direct-on, les meilleures conditions de préparation de l'acier semblent être les suivantes:

- 40 à 65 g/m^2 acier dissous;
- 1.0 g/m^2 nickel déposé;
- 125 à 160 microns comme intervalle d'épaisseur de l'émail après cuisson;
- et utiliser de l'acier possédant des carbures fins et une teneur en cuivre inférieure à 0.03%

Les nouveaux émaux Uni-Process et B_7 ont montré, sous certaines conditions, que l'acier bas-carbone calmé à l'aluminium donne des qualités d'émaillage semblables à celles des aciers spécialement conçus pour l'émaillage direct.

Ainsi, advenant l'élimination du problème des points noirs en surface des tôles émaillées par la méthode Uni-Process et une carence d'acier décarburé; l'emploi d'acier doux calmé à l'aluminium non décarburé semble permis, en utilisant ces nouveaux émaux développés, pour émailler les aciers doux (Cold Rolled Steel).

Du point de vue économique, l'utilisation des émaux Uni-Process et/ou B_7 nécessite un déboursé plus élevé que les émaux de base conventionnels. Toutefois, l'élimination de certains traitements chimiques polluants peut éventuellement compenser pour ce montant additionnel.

3.7 Suggestions concernant la poursuite du projet (janvier 1982)

A) Il s'agit de déterminer s'il est possible d'éliminer la porosité résiduelle de l'émail. Dans un premier temps, il faudra trouver les causes de cette porosité résiduelle. Les possibilités suivantes pourraient être étudiées:

- les carbures en saillie
- l'hydrogène absorbé.

B) Examiner l'utilisation d'un acier possédant ≈ 0.03% de carbone pour l'émaillage. Sidbec se propose d'affiner son acier en poche et advenant la possibilité d'obtenir ce grade d'acier, il serait intéressant de vérifier son applicabilité.

C) Il serait intéressant d'examiner les variations des traitements de préparation proposés, appliqués à la méthode d'émaillage direct à sec (Direct-on électrostatique).

D) Afin de minimiser la libération d'hydrogène (cause possible de la porosité résiduelle) durant le refroidissement de la tôle émaillée, les producteurs d'acier effervescent décarburé et d'acier calmé à l'aluminium décarburé introduisent mécaniquement certaines micro-cavités dans leur acier, ce qui permet d'emprisonner l'hydrogène en surplus. On croit que l'utilisation d'acier calmé au silicium pourrait, grâce aux dimensions importantes des inclusions et au laminage à froid, produire quelques cavités qui pourraient améliorer l'emprisonnement de l'hydrogène. Cette étude nécessiterait le laminage de cet acier chez CANMET.

E) Examiner l'influence de la modification du paramètre temps lors de la préparation industrielle des aciers chez l'émailleur afin de respecter les impondérables de la production. Proposer de nouvelles conditions pour les différents bains de traitements afin de rendre les modifications applicables.

F) Mettre en évidence l'influence de l'état de surface de la tôle (ex: rouille) avant l'émaillage par la méthode Uni-Process.

G) Vérifier les caractéristiques de la tôle 1006 émaillée sur les deux côtés, par la méthode Uni-Process.

3.8 REFERENCES

1. Hupp Canada Ltée., Discussion personnelle.

2. Couture N., Hastings P.R., rapport interne de Sidbec 1976.

3. Matsudo K., Shimomura T., Kurokawa T., Nippon Kokan Technical Report, vol. 67, 1975, p. 15.

4. Clay D.B., Jamieson R.M., Ceram. Age, vol. 83, No.5, Mai 1967, p. 32.

5. Mulcahy E.W., "The Pickling of Steel", Industrial Newspapers Ltd., Publisher, 1973.

6. Andrews A.I., "Porcelain Enamelling", 2e édition, Guarrard Press, TP 812 A56:2.

7. Nedelkjovic A.I., The Vitrious Enameller, p. 7.

8. Murphy J.A., "Surface Preparation and Finishes for Metals", Society of Manufacturing Engineers, McGraw Hill Publisher.

4.0 DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE DANS L'ACIER 1006 CALMÉ À L'ALUMINIUM

Ce chapitre correspond à un article intitulé: "Hydrogen diffusion in aluminium-killed low carbon steels" dont les auteurs sont: D. Noël, C.P. Vijayan, J.-J. Hechler, R. Matthieu, P. Hastings. Cet article a été publié dans Surface and Technology, 28 (3-4) (1986) 225-237 et a été présenté au International Symposium on Hydrogen in Metals, Belfast, Northern Ireland, March 26-29, 1985.

4.1 Abstract

Hydrogen diffusion has been studied in aluminium-killed 1006 steel by the electrochemical technique of hydrogen permeation. Diffusion coefficients reproducible to within 10% have been obtained with addition of thiourea in the cathodic compartment. The diffusion coefficient increases with increasing Al/N ratio. This phenomenon has been related to anisotropy of the steel and to the grain size. Based on calculations proposed by Leblond and Dubois, the presence of irreversible traps is indicated in this type of steel. The irreversibly absorbed hydrogen concentration shows a tendency to increase with nitrogen content. As compared to aluminium-killed 1006 steel, decarburized rimmed steel shows a higher capacity for retaining irreversibly absorbed hydrogen.

4.2 Introduction

To obtain a good enamel quality, one-coat enameling requires decarburized steel. It is well known that aluminium-killed steel is not suitable for enameling (1,2). This steel must be decarburized to avoid fishscaling of enamel caused by trapped hydrogen (3), since hydrogen solubility in steel is lower at room temperature than at firing temperatures. Also, because diffusion of atomic hydrogen is very rapid in a ferritic matrix, hydrogen tends to diffuse to the enamel-metal interface on cooling. At this interface, molecular hydrogen is formed at substantial pressures leading to subsequent rupture of the enamel.

One cause of hydrogen entry into steel is the process of pickling in an acid bath (4,5). Pickling is necessary before the enameling process,

in order to obtain an optimal rugosity of the steel surface (6) and a good adherence of the enamel to the steel. When steel is immersed in acid, the main reaction is the evolution of molecular hydrogen, and a side reaction is adsorption and subsequent diffusion of atomic hydrogen into the steel (7). Hence, a knowledge of hydrogen diffusion in steel is of importance in controlling the quality of enameling.

Hydrogen permeation has been studied with an electrochemical technique developed by Devanathan et al (8,9,10). In this method, a metallic membrane is cathodically charged with hydrogen on one side, and a constant anodic potential is maintained on the other side in order to oxidize all hydrogen leaving the membrane. Measurements of the corresponding anodic current provide a direct measure of the hydrogen flux. This method has been used to calculate concentrations of irreversibly absorbed hydrogen and to examine influences of this concentration and the aluminium-nitrogen ratio in the steels on hydrogen diffusion coefficients.

4.3 Experimental procedure

The electrochemical cell was similar to that used by Early (11). The cathodic compartment was filled with a solution of 0.05 M H_2SO_4 containing 0.01 M thiourea. The anodic compartment contained a 0.1 M NaOH solution. Chemicals were ACS quality reagents. Solutions were deoxygenated with nitrogen to reduce background current. The temperature of the cell was maintained at 21±1 °C. The diffusion surface of metallic membranes was 12.6 cm^2. Coiled platinum wire was used as the auxiliary electrode in both compartments. The potential on the anodic side was maintained at 0.00 V (SCE) with a corrosion console EG & G PARC model 350A (EG & G Princeton Applied Research). The charging current of 6.4 mA cm^{-2} in the cathodic compartment was adjusted using a Hewlett-Packard power supply, model 6284A.

Chemical compositions of steels studied are given in table 4.1. All samples were annealed low-carbon aluminium-killed 1006 steels

TABLE 4.1

	IDENTIFICATION NUMBERS						
	120	27	77	142	108	43	D2
Thickness (cm)	0.074	0.144	0.150	0.075	0.075	0.074	0.085
C (%)	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.08	0.009
Mn (%)	0.36	0.29	0.32	0.30	0.35	0.37	0.36
P (%)	0.006	0.006	0.008	0.007	0.005	0.009	0.003
S (%)	0.008	0.006	0.010	0.007	0.007	0.021	0.014
Si (%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.03	0.004
Cu (%)	0.03	0.01	0.04	0.01	0.01	0.16	0.009
Ni (%)	0.01	0.000	0.02	0.01	0.002	0.05	0.008
Cr (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.05	0.007
Mo (%)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.012	0.002
V (%)	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.006
Al	0.033	0.042	0.051	0.036	0.045	0.051	0.003
N^2 (ppm)	78	71	83	54	68	77	29

Table 4.1: Chemical composition of low-carbon aluminium-killed 1006 steel

(Sidbec-Dosco, Contrecoeur, Quebec, Canada) except D2 which was a decarburized rimmed steel (Vitex from Dofasco Steel, Hamilton, Ontario, Canada).

Steel specimens of different thicknesses were studied in the same condition as received by the enameler, no further treatments (including outgassing) were performed on the steel prior to permeation measurements. Sample # 108 was used to study the effect of cold working on the diffusion coefficient. Samples were polished with 600 grit emery paper, washed with acetone and rinsed thoroughly with demineralized water before being placed in the permeation cell. Permeation current was recorded continuously but discrete values (indicated in the Figures) were used to evaluate diffusion coefficient.

4.4 Data analysis

McBreen et al. (12) have elaborated a mathematical treatment to calculate the diffusion coefficient of hydrogen in a metallic membrane with the hydrogen permeation technique by resolving Fick's second law:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{1}{D}\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \qquad (1)$$

where C, x, t and D are respectively concentration, distance, time and diffusion coefficient. This equation can be resolved depending on the experimental conditions either by maintaining a constant surface concentration of atomic hydrogen or constant flux entering the steel. It has been shown that the solution obtained on integrating eq. (1) with constant hydrogen concentration as boundary condition is applicable to interpret permeation results obtained by galvanostatic mode under certain restrictions (13,14). Specifically, this boundary condition requires that only a small fraction of electrogenerated hydrogen enters the membrane (13).

Assuming a constant hydrogen concentration at the input side, eq. (1) is solved using Laplace transforms in order to obtain the following equation for the anodic current:

$$\frac{J_t}{J_\infty} = \frac{2}{(\pi\tau)^{\frac{1}{2}}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(2n+1)^2/4\tau} \qquad (2)$$

where J_t and J_∞ are respectively permeation current at time t and at steady-state. The dimensionless parameter τ is given by:

$$\tau = Dt/L^2 \qquad (3)$$

where L is the thickness of the metallic membrane.

The permeation curve can be approximated by the first term (n=0) of eq. (2):

$$\frac{J_t}{J_\infty} = \frac{2}{(\pi\tau)^{\frac{1}{2}}} e^{-1/4\tau} \qquad (4)$$

This approximation is valid for $J_t \leq 0.965\ J_\infty$.

In order to calculate the diffusion coefficient, eq. (4) has been linearized (15,16):

$$\ln(J_t\ t^{\frac{1}{2}}) = \ln(2LJ_\infty/(\pi D)^{\frac{1}{2}}) - L^2/4Dt \qquad (5)$$

The slope of the plot of $\ln(J_t\ t^{\frac{1}{2}})$ versus $1/t$ gives the diffusion coefficient directly. With this equation, the diffusion coefficient can be calculated without any knowledge of the steady-state permeation current.

In the preceding mathematical development, the coefficient of diffusion is calculated for an ideal case where there are no hydrogen traps (true diffusion coefficient). However, the same method of

has been applied to "real" situations (16,17,18), where the diffusion coefficients determined are then called "effective" diffusion coefficients.

Linearity of eq. (5) was confirmed for $J_t \leq 0.965\ J_\infty$. Since the percentage error involved in reading values for the initial 5% of the permeation time is high, the corresponding points were neglected in the present calculations. The values of the coefficient of diffusion were also obtained directly through eq. (4) for different values of J_t/J_∞ (12,17). A small variation in the diffusion coefficient is observed with time, but this variation was within 10% of the value of D obtained by eq. (5).

Other methods such as those using the breakthrough time, time lag or half-rise time have also been used to calculate diffusion coefficients (19). The breakthrough time (t_b) method is less precise because of the extrapolation involved in the determination of t_b. The other two methods make use of single point measurements and therefore do not consider possible variations of the diffusion coefficients.

The steady-state hydrogen concentration, c_o, in a metallic membrane can be obtained using the solution of Fick's first law:

$$c_o = J_\infty L/DF \qquad (6)$$

where F is the Faraday constant.

However, eq. (6) is valid only if the diffusion coefficient remains constant during permeation. If D is not constant, which seems to be a general observation in the case of steels, the hydrogen concentration is preferably evaluated from the decay transient. The area under the current-time curve is a direct measure of the total hydrogen content (12,20,21).

The hydrogen permeation technique allows the evaluation of irreversibly absorbed hydrogen in traps. Many theories have been developed to explain diffusion and trapping of hydrogen in steel (22-26). An useful model is that of McNabb and Foster (22), which under some conditions, allows densities of traps to be measured.

Leblond and Dubois (25,27) have given a general classification of anomalous permeation behaviour. They have developed a mathematical model called "the non-uniform solubility model" which describes linear diffusion with one or two types of traps and non-linear diffusion (trap saturation and trap growth) with one type of trap. In the present work, absorption and diffusion of hydrogen has been qualitatively rationalized with this model for aluminium-killed steels.

4.5 Results and discussion

4.5.1 Diffusion coefficient

Diffusion coefficients which have been calculated by the different methods mentioned above are given in table 4.2. The values obtained by each of these methods for any particular type of steel are shown to be similar to one another and also are similar in magnitude to other values previously reported for steels (17). All the methods show a comparable trend in the relative values of the diffusion coefficients for the different steels. However, in view of the limitations associated with measurements of D_b, D_{tl} and D_h, the diffusion coefficient (D_l) obtained by eq. (5) has been used in all subsequent calculations. At least two specimens of each type of steel were studied, and the values reported represent the mean of the results obtained from the second and the third permeation experiments. Figure 4.1 illustrates permeation curves with and without thiourea. This additive acts as a preventor of the recombination of atomic hydrogen at the surface of the steel (7,28).

TABLE 4.2

Steel	DIFFUSION COEFFICIENT X 10^6 (cm^2/s)				Permeation Current (μ A/cm^2)	Irreversible H-absorption (μmol/cm^3)
	D_b	D_{t1}	D_h	D_l		
120	13.0	5.8	5.9	6.3	8.0	0.89
27	9.7	6.5	6.3	7.4	3.3	2.4
77	9.6	8.1	7.2	7.5	3.6	1.7
142	22.0	6.6	7.0	11.0	5.6	0.15
43	18.0	6.0	6.4	9.6	5.1	0.10
D2	0.53	0.54	0.49	0.42	0.20	26.0

Table 4.2: Diffusion parameters for different aluminium-killed 1006 steel samples.

Legend: D_b, D_{t1}, D_h, D_l, are respectively the diffusion coefficient obtained by the breakthrough time method, time lag method, half-rise time method, and by eq. (5) (linearization).

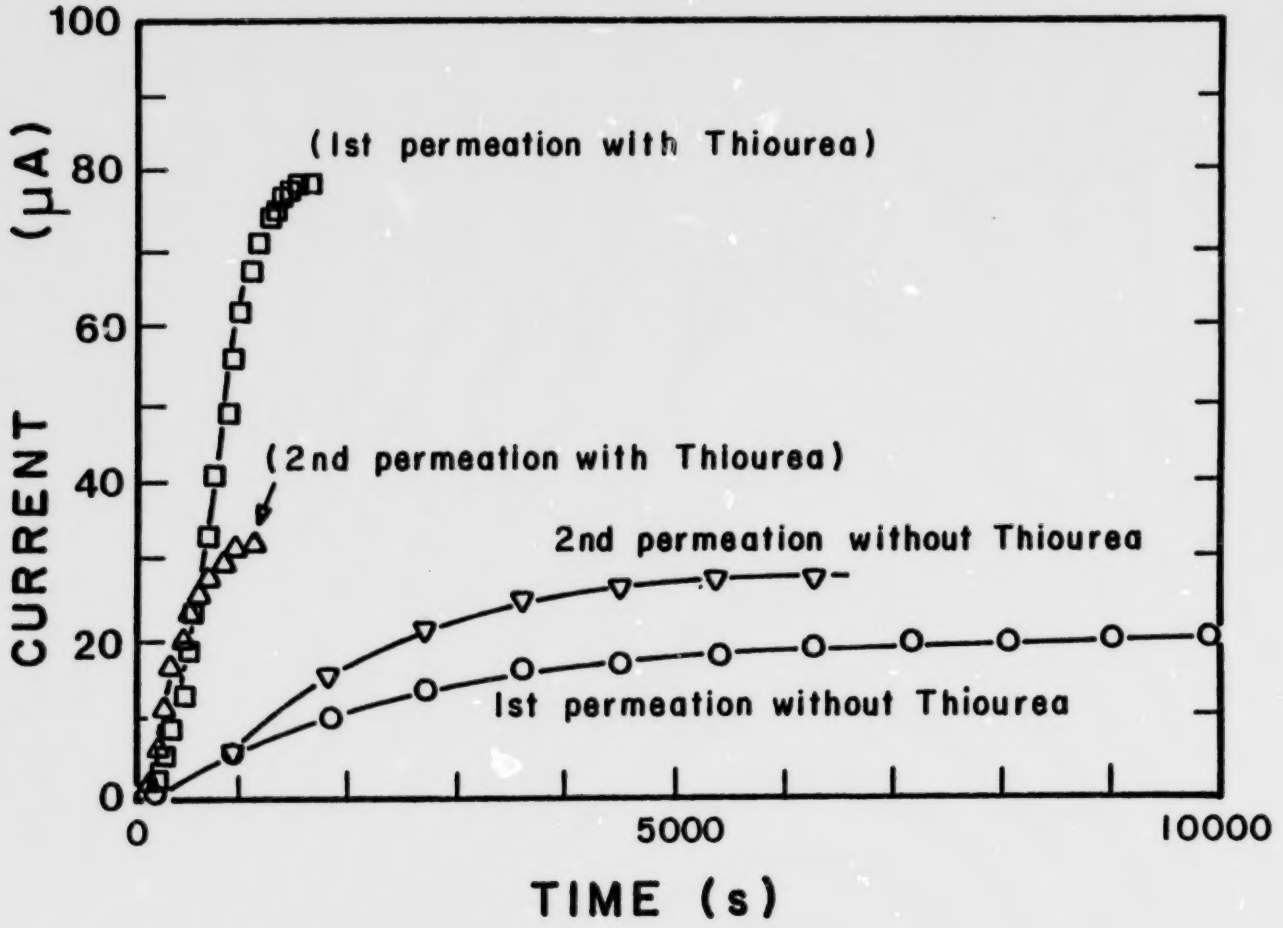


Figure 4.1: Hydrogen permeation curves for sample #77 with and without thiourea:

(o) first permeation without thiourea;
(∇) second permeation without thiourea;
(□) first permeation with thiourea;
(△) second permeation with thiourea.

Addition of thiourea increases the permeation current and decreases the analysis time. Without thiourea in the cathodic compartment, the steady-state permeation current of the first permeation experiment is smaller than the value of J_∞ observed for all other permeations. This seems likely to be related to the initial presence of an oxide layer which is not removed before subsequent permeation experiments. With thiourea in the cathodic compartment, marked increases in permeation currents were observed in first permeation experiments, but results were not reproducible - a behaviour which has been observed previously (16,17) and is probably related to the filling of irreversible traps. In subsequent runs the permeation currents were lower but the reproducibility was considerably improved and calculations of diffusion coefficients were now reproducible to within 10%.

The permeation curves have been linearized according to eq. (5). Linear regression analyses of the data always gave a multiple correlation coefficient (R^2) greater than 99%. This is a good indication that experimental limiting conditions were the same as those expected for constant surface concentration of hydrogen.

Figure 4.2 illustrates the increases of the diffusion coefficient with increasing Al/N ratio. In the fabrication of aluminium-killed cold-rolled steel, the Al/N ratio must be maintained at a relatively low level to insure greater anisotropy of the material and to provide better deep drawing properties (29,30). Anisotropy, described by the average strain ratio r_m, indicates a preferred orientation of grains. In the range studied, an increase in the Al/N ratio causes a decrease of the average strain ratio (29). In such a case, grains are less oriented in the [111] direction, and hydrogen diffusion has been facilitated. Analysis of microstructure of the steels shows a decrease in grain size for increasing Al/N ratio. This could also contribute to increase hydrogen diffusion.

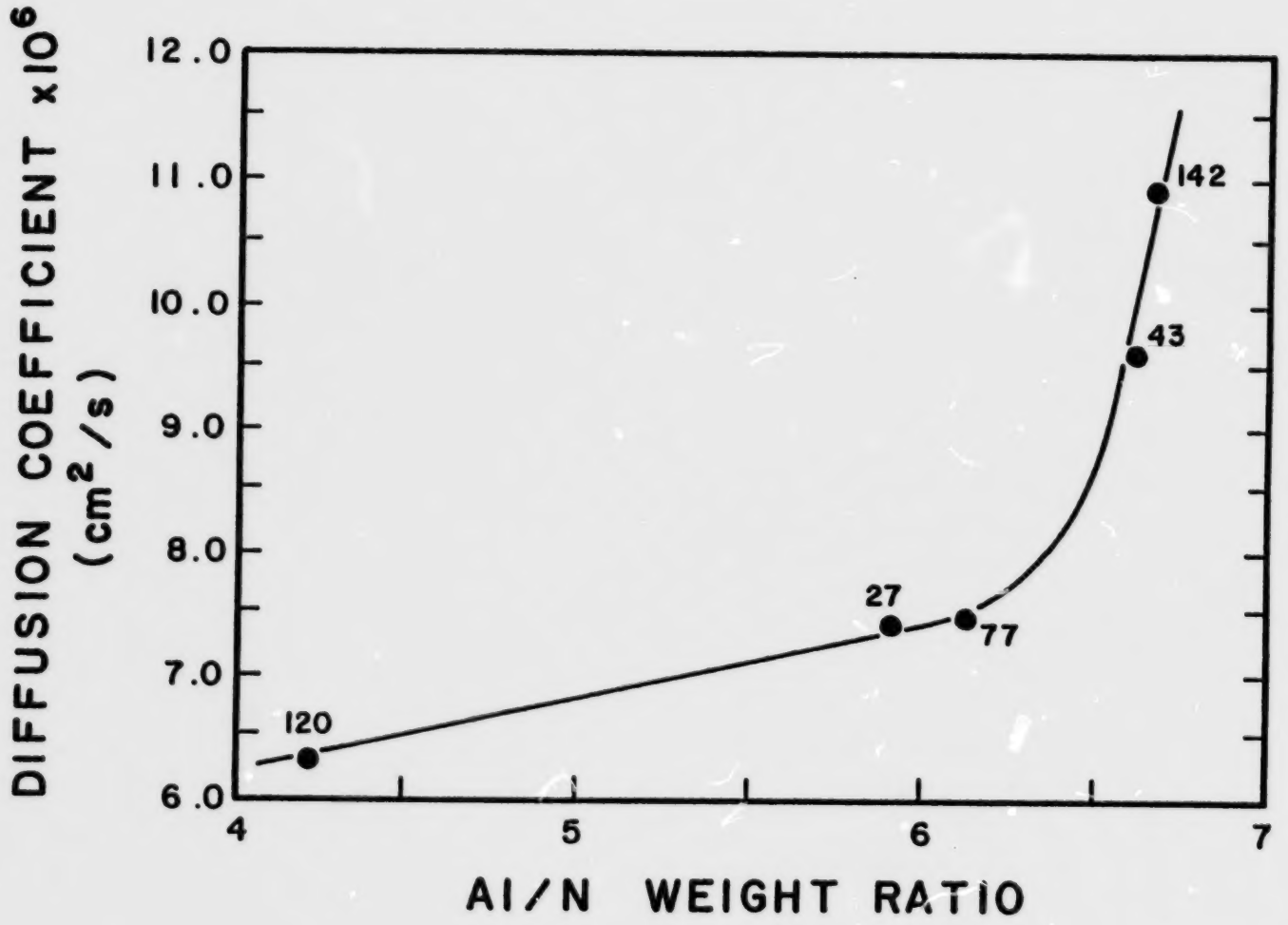


Figure 4.2: Variation of the diffusion coefficient D (cm^2/s), as a function of the ratio Al/N for aluminium-killed 1006 steel.

4.5.2 Variation of the charging current

Variations of the diffusion coefficient with alteration of the charging current in the range 1.5 - 24.0 mA cm^{-2} have been inspected for sample #142. Figure 4.3 shows that the permeation current increases virtually montonously with increasing charging current, and there appears to be no sudden change indicative of irreversible damage within the steel (17). Moreover, results did not indicate any variation in the diffusion coefficient with the charging current. A charging current of 6.4 mA cm^{-2} was chosen for all experiments to avoid any possible damage to the sample. For this value of the charging current, approximately one atom of hydrogen out of 1000 electrogenerated enters the membrane, thus satisfying the boundary condition.

When the charging current is maintained for more than an hour, the ratio J_t/J_∞ decreases. Such behaviour has been attributed to trap growth (27,31). In the case of short durations of permeation, as generally performed in this work, this would seem to have been negligible.

4.5.3 Variation of the level of cold-working

Permeation curves have been obtained with sample #108 as a function of percentage cold-work introduced by reductions of thickness by cold rolling of between 4 and 18%. Results given in table 4.3 and illustrated in Fig. 4.4 confirm previous findings that the diffusion coefficients decrease with increasing percentage of cold-work (17,18). This diminution seems explained by the introduction of additional dislocations acting as traps. An increase of the steady-state permeation current with percentage cold-work in this series of experiments could be attributed to the gradual decrease of the thickness of the membrane.

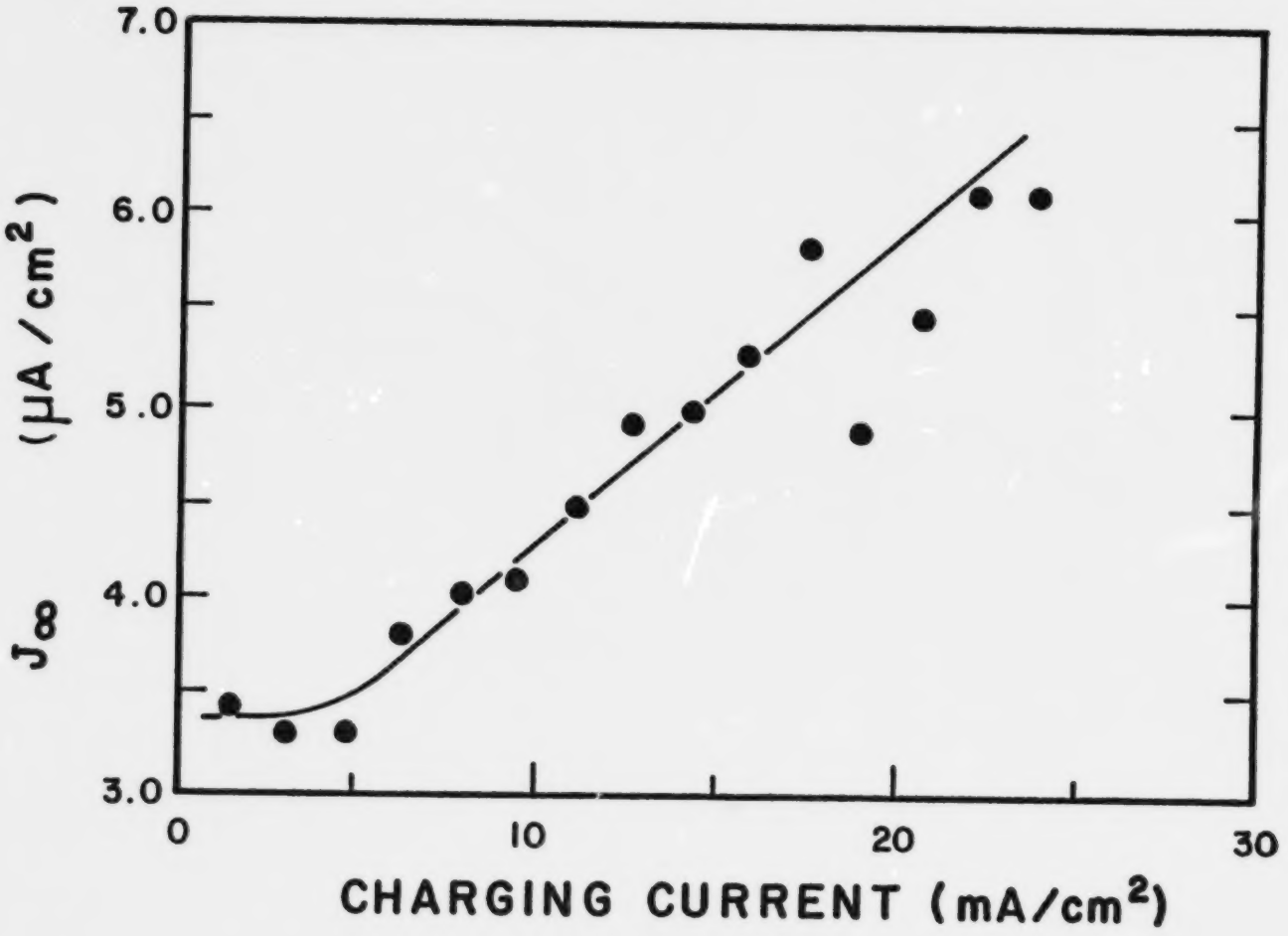


Figure 4.3: Variation of the steady-state permeation current J_∞ as a function of the charging current for sample #142.

TABLE 4.3

Percentage of cold-work	Diffusion Coefficient $X10^{6}$ (cm^2/s)	Steady-state Permeation Current ($\mu A/cm^2$)	Irreversible H-absorption ($\mu mol/cm^3$)
4.7	4.2	2.5	1.3
8.0	4.4	3.4	1.8
8.8	3.5	4.3	1.9
10.0	3.7	4.1	2.4
16.6	2.6	3.2	3.7
17.8	2.4	3.0	2.3

Table 4.3: Variation of diffusion parameters for sample #108 as a function of cold-working.

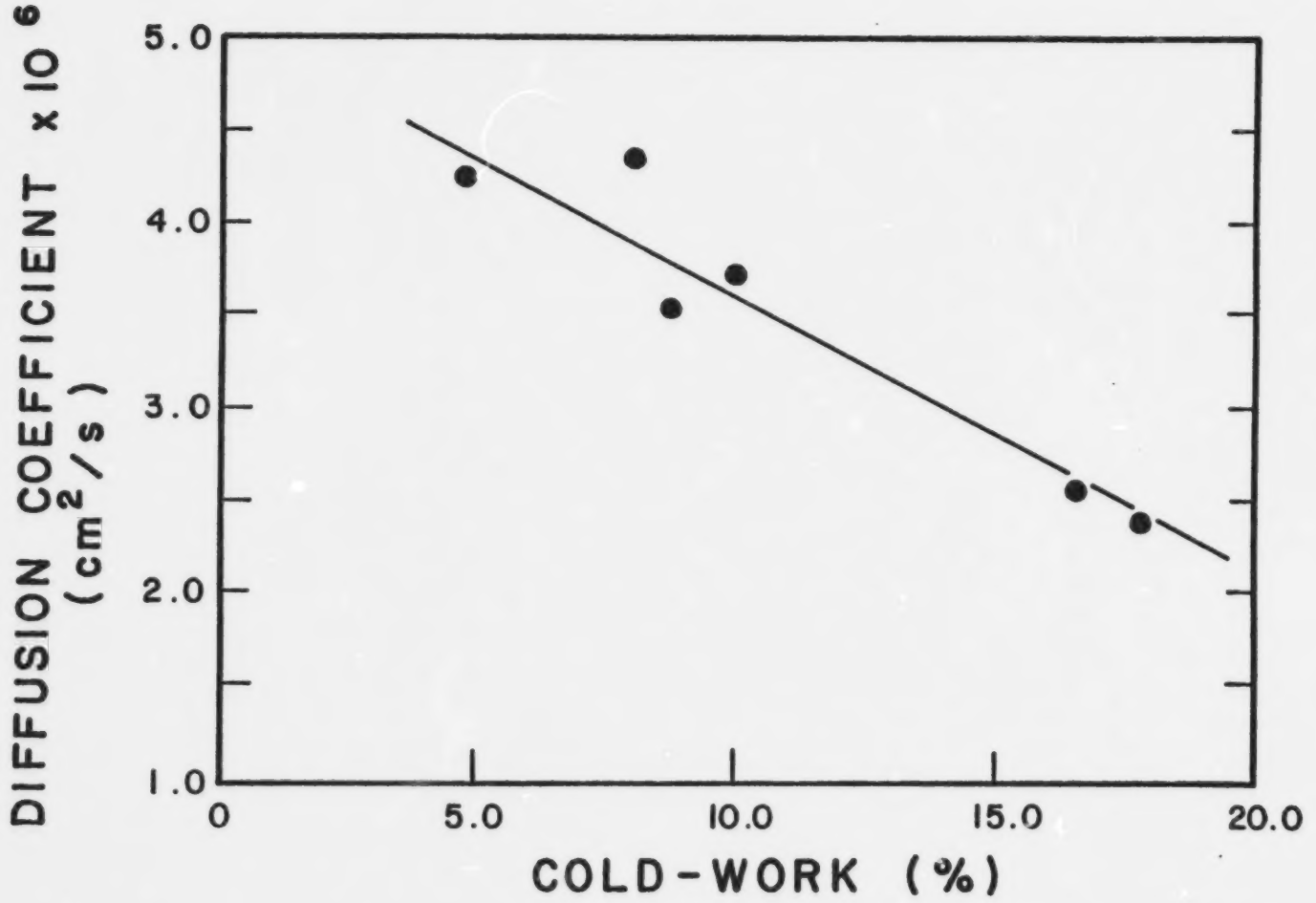


Figure 4.4: Variation of the diffusion coefficient D (cm^2/s), as a function of the percentage of cold-working for sample #108.

4.5.4 Hydrogen concentration

The theories of Leblond-Dubois (25,27) and McNabb-Foster (22) have suggested that if the diffusion coefficient increases as a function of time, hydrogen absorption is non-linear, and the variation of D(t) is characteristic of a trap saturation effect, i.e. a decrease in the trap efficiency for retaining hydrogen. The trap saturation phenomenon is also characterized by differences of the form of the permeation and degassing curves which are compared in Fig. 4.5 for sample #77. The ordinate for the degassing curves, $1 - (J_t/J_\infty)$, facilitates comparison with permeation curves with ordinates represented by J_t/J_∞. At the beginning of degassing, the saturated traps are initially less effective in retaining hydrogen so that the early stages of degassing are fast as compared to the beginning of the permeation.

The existence of traps seems related to the differences between the curves for the first and second permeation experiments in Fig. 4.5. Since all permeation experiments subsequent to the first were identical, it could be concluded that irreversible traps were filled and saturated during the first permeation experiment. The reproducibility of subsequent permeation curves including the second can then be accounted for by assuming that only hydrogen from reversible traps is released during degassing so that irreversible traps filled in the first permeation experiment do not afterwards participate.

Figures 4.6 and 4.7 illustrate further permeation curves for an aluminium-killed steel and for the decarburized steel (D2) respectively. Concentrations of hydrogen in these and other steels were determined by evaluating the differences of the areas under the first and the second permeation curves by the previously outlined procedures (18,27). The values obtained also are listed in table 4.2. It may be seen that the highest volume of irreversibly absorbed hydrogen in the case of the D2 steel is associated with the lowest value of the diffusion coefficient and that this correlation also extends reasonably well to the cases of the different aluminium-killed steels.

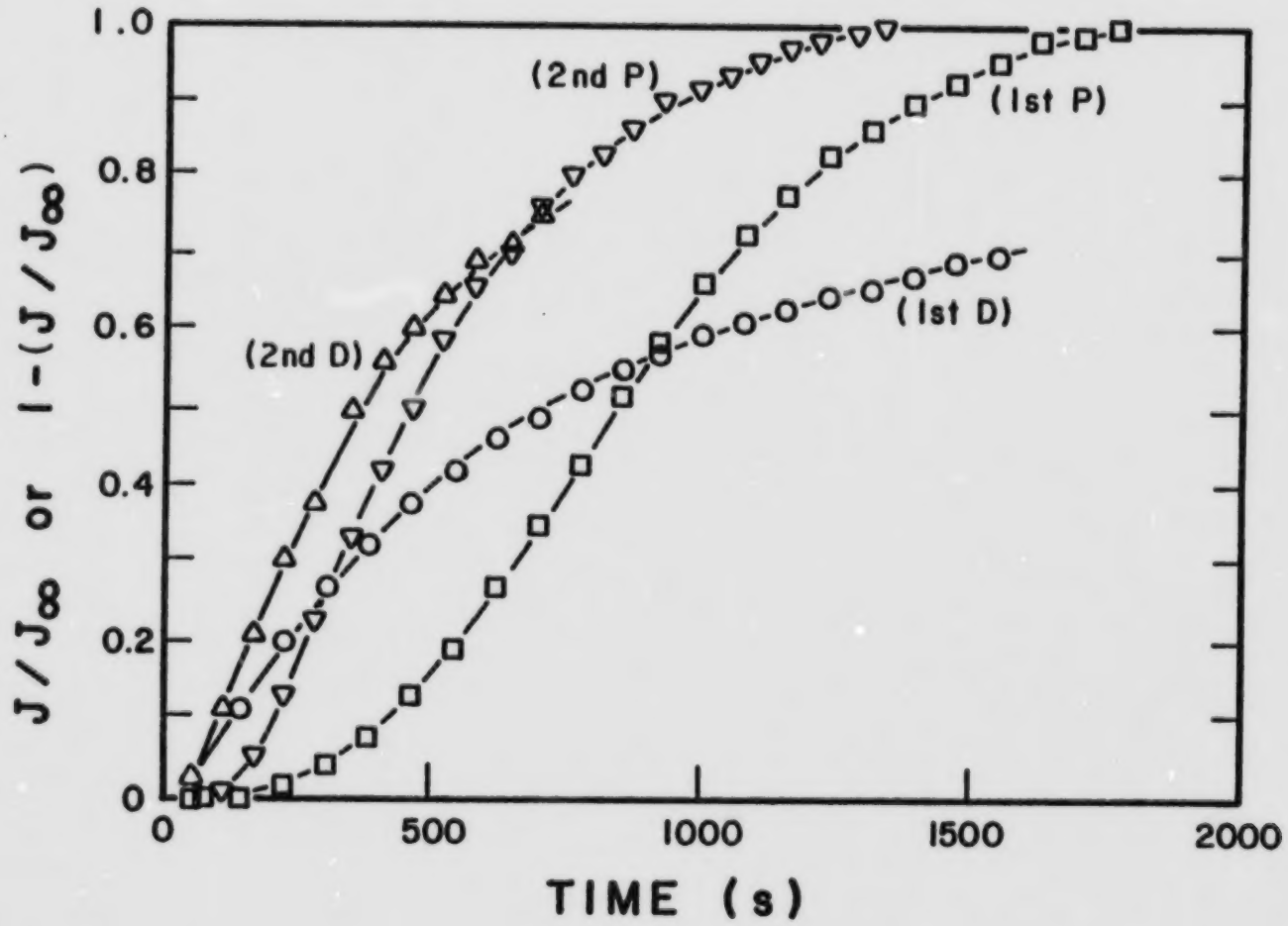


Figure 4.5: Permeation and degassing curves for sample #77:

(□) first permeation;
(o) first decay;
(▽) second permeation;
(△) second decay.

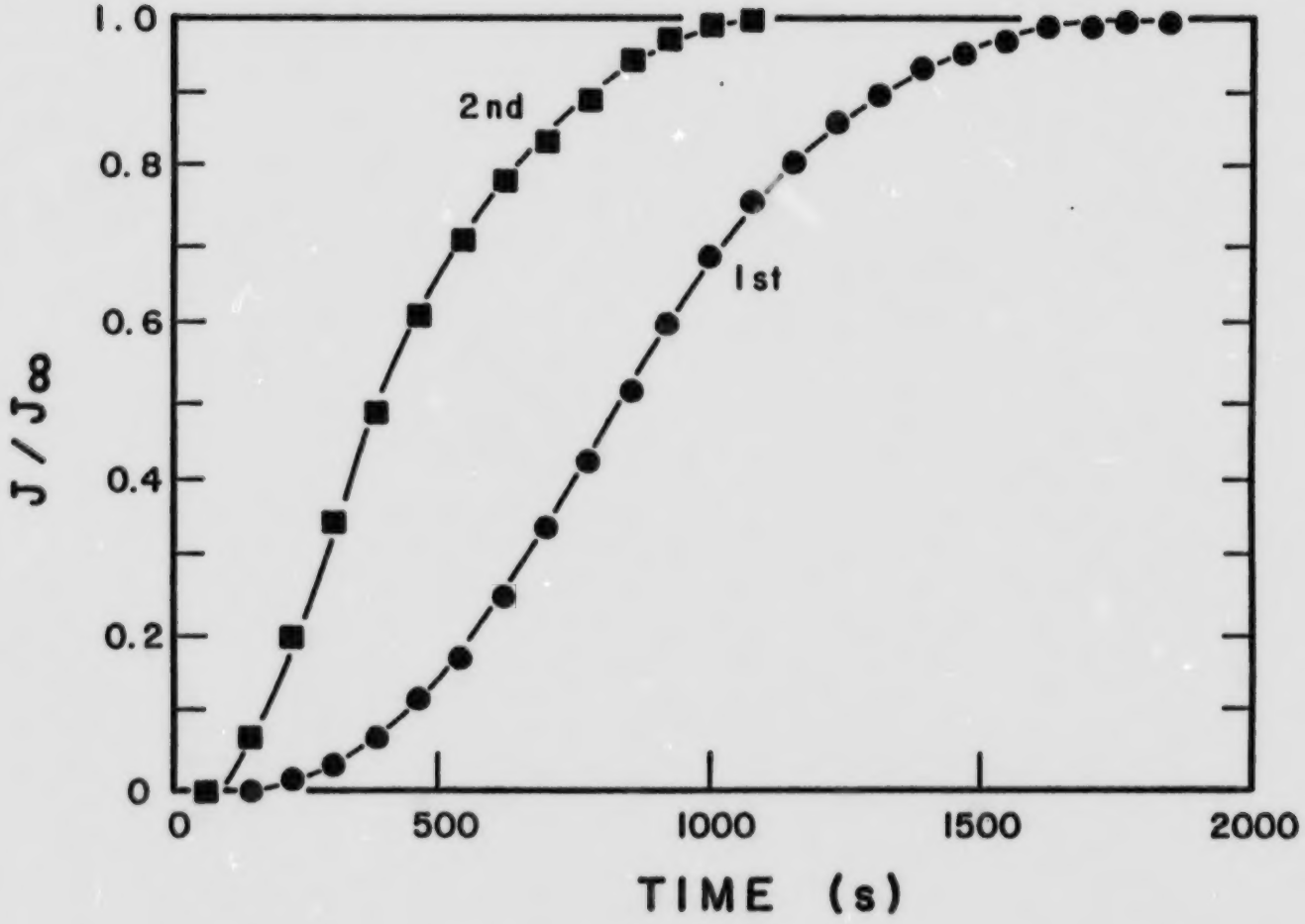


Figure 4.6: Permeation curves for sample #27:

(♦) first permeation;
(■) second permeation.

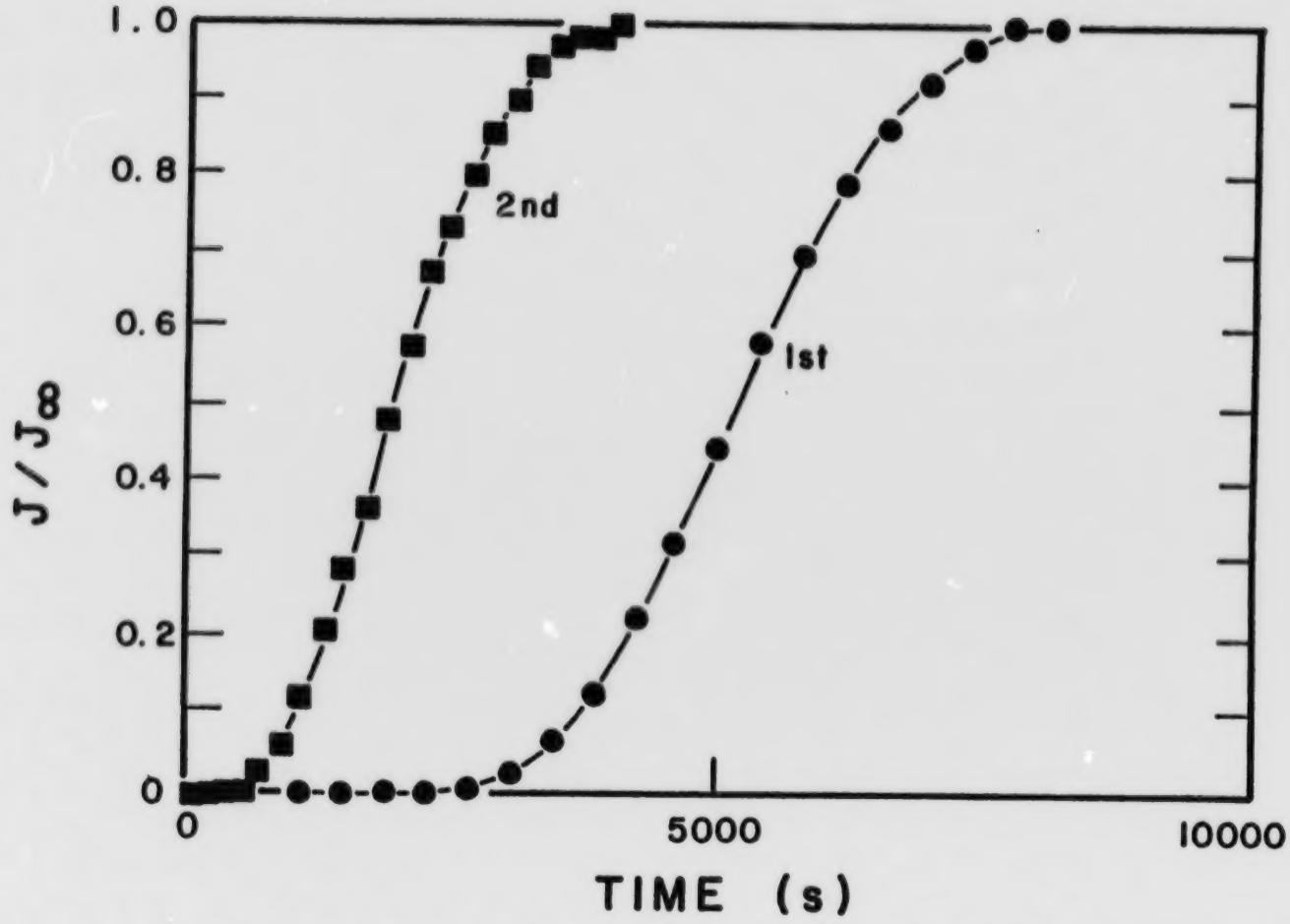


Figure 4.7: Permeation curves for sample #D2:

(●) first permeation;
(■) second permeation.

In the case of the decarburized steel (D2) the lower value of the diffusion coefficient and the higher values of irreversibly trapped hydrogen would seem likely to be associated with voids created during the process of oxidation of carbide inclusions.

The indications shown in Fig. 4.8 that higher contents of nitrogen tend to increase the concentrations of irreversibly trapped hydrogen also seems to be consistent with Fig. 4.2 in regard to a correlation between decreased values of diffusivity and large numbers of irreversible traps.

Aluminium is added in a larger concentration than that necessary for stoichiometric combination with oxygen to deoxidize the steel. The remaining aluminium combines with nitrogen to form aluminium nitrides AlN, which mainly nucleate at subgrain boundaries (32). Since these inclusions of aluminium nitrides can create microvoids where hydrogen can be stored (33), an increase in the nitrogen content can be anticipated to increase the irreversibly absorbed hydrogen concentration in traps as observed. The divergence of sample #43 from the overall trend in Fig. 4.8 would seem attributable to its somewhat different chemical composition compared to the other aluminium-killed steels.

Figure 4.9 illustrates an increase of irreversibly absorbed hydrogen with increasing cold-work which is also consistent with the decrease of the diffusion coefficient shown in Fig. 4.4 resulting from an anticipated increase in trap density.

A study on the enameling of aluminium-killed 1006 steels has been carried out. Preliminary results have shown that enameling is possible with careful surface preparation of the steel and that a high concentration of irreversibly absorbed hydrogen appears to contribute to a decreased microporosity of the enamel. A publication concerning the aesthetic and adherence properties of enamel to concentrations of irreversibly absorbed hydrogen is in preparation.

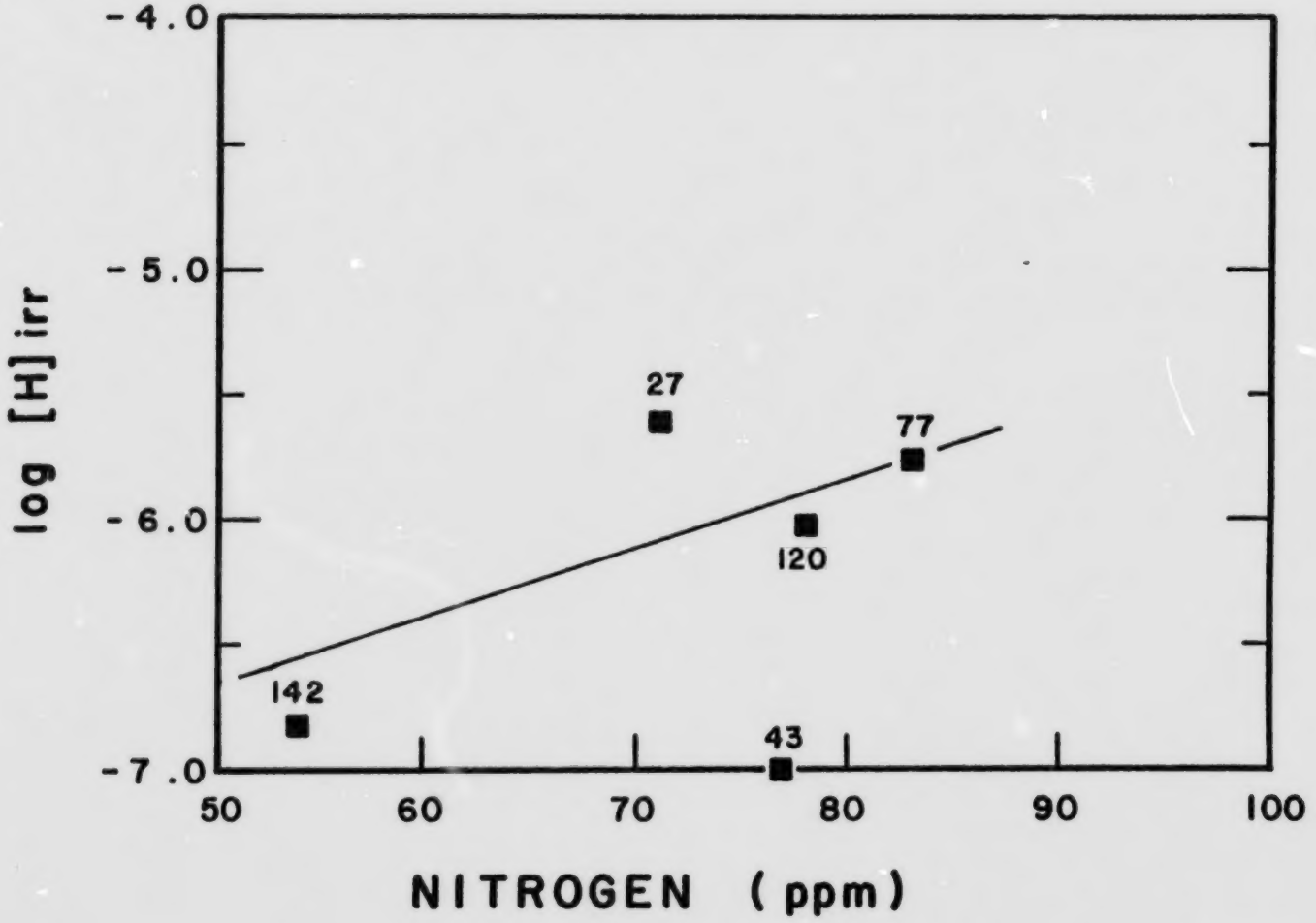


Figure 4.8: Variation of the irreversible hydrogen concentration as a function of the nitrogen content in aluminium-killed 1006 steel.

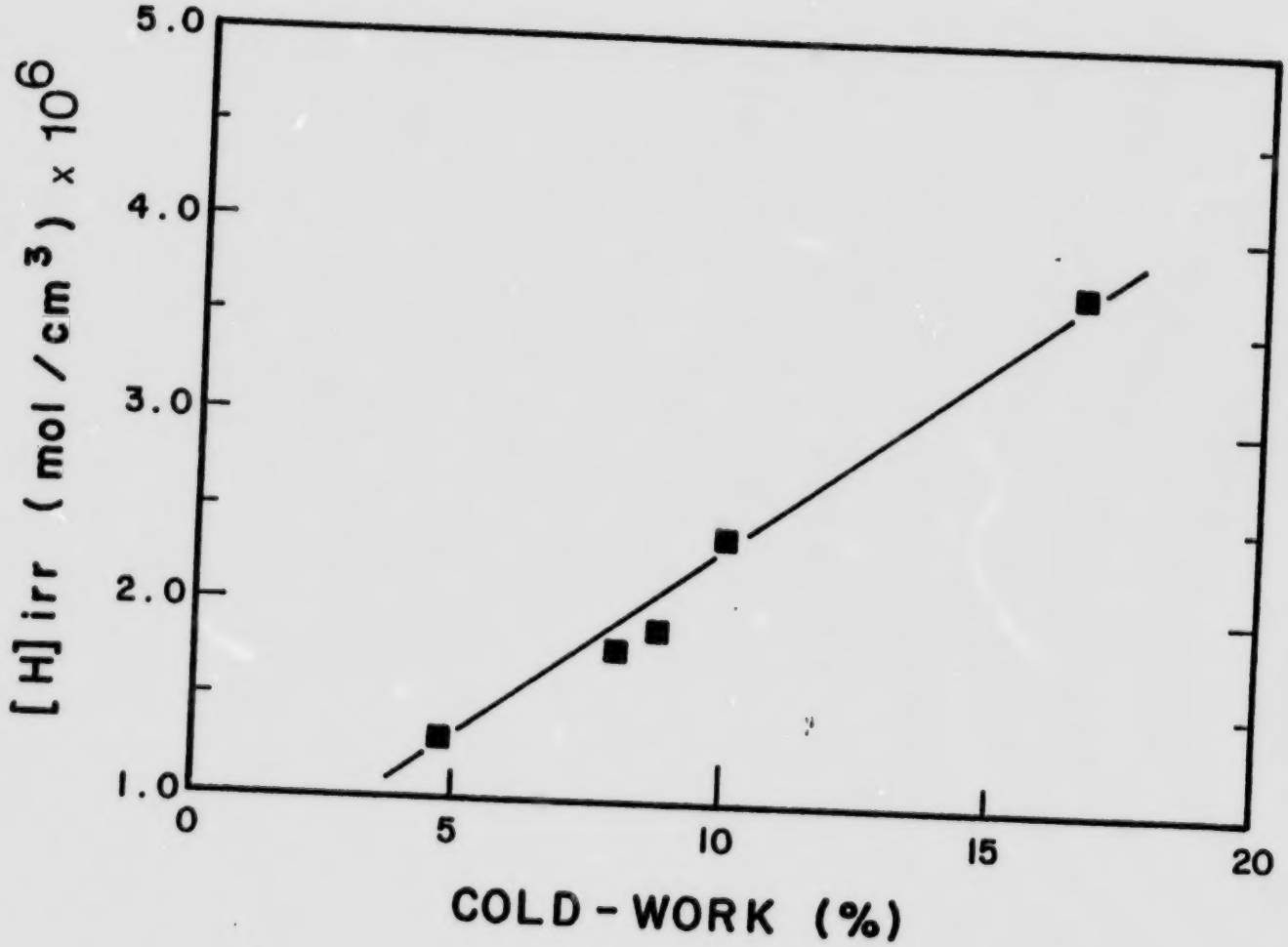


Figure 4.9: Variation of the irreversible hydrogen concentration as a function of the percentage of cold-work for steel #1008.

4.6 Conclusion

The concentration of irreversibly absorbed hydrogen in aluminium-killed 1006 steel has been measured by the electrochemical technique of permeation. Addition of thiourea decreases the analysis time, increases the permeation current, permits reproducible determination of diffusion coefficients and reduces the risk of damaging the steel sample during charging. The diffusion coefficient decreases with decreasing Al/N ratio which seems related to decreases of the steel anisotropy and to the grain size. The presence of irreversible traps has also been demonstrated. Decarburized steel has a greater capacity for hydrogen absorption than aluminium-killed steel, which seems related to its higher resistance to fishscaling. In aluminium-killed steel, the concentration of irreversibly absorbed hydrogen increases with increasing nitrogen content and percentage of cold-work, and as a consequence the hydrogen diffusion coefficient decreases. Knowledge of variations of the irreversible hydrogen absorption in different aluminium-killed steels can be valuable in studies directed to minimise susceptibility to fishscaling in enameling.

4.7 References

(1) D.J. Blickwede
Ceramic Bull., 52(1973)1185-190

(2) M. C. Kopchak
Proceedings of Porcelain Enamel Institute, Technical forum, 26(1964)24-33

(3) L.L. Steele
Proceeding of the Porcelain Enamel Institute, 43(1981)265-267

(4) R.M. Hudson
Corrosion, 20(24t)(1969)245t-251t

(5) L.S. Darken, R.P. Smith
Corrosion, 5(1949)1-16

(6) J.C. Richmond, D.G. Moore, H.B. Kirkpatrick, W.N. Harrison
J. Amer. Ceram. Soc., 36(1953)410-416

(7) R.D. McCright
in Stress corrosion craking and hydrogen embrittlement of iron base alloys
June 12-16 (1973), France, pp.306-325
NACE-5 (1977) R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright, J.E. Slater (Eds)

(8) M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski
Proc. R. Soc. Lond., 270A(1962)90-102

(9) J.O'M Bockris, M.A.V. Devanathan
The determination of the coverage of nickel and steel during electrolytic hydrogen evolution
Technical report No. 4 to Office of Naval Research, NONR551(22)NR036-028

(10) M.A.V. Devanathan, S. Stachurski
J. Electrochem. Soc., 111(1964)619-623

(11) J.G. Early
Acta Metall., 26(1978)1215-1223

(12) J. McBreen, L. Nanis, W. Beck
J. Electrochem. Soc., 113(1966)1218-1222

(13) M. D'Archer, N.C. Grant
Proc. R. Soc. Lond., 395(1984)165-183

(14) P.H. Pumphrey
Scripta Metall., 14(1980)695-701

(15) D.L. Dull
PHD Thesis, 1976, University of California, Los Angeles

(16) D.L. Dull, K. Nobe
Werkstoffe und Korrosion 33(1982)439-448

(17) S.X.Xie, J.P. Hirth
Corrosion, 38(1982)486-93

(18) A.J. Kumnick, H.H. Johnson
Metall. Trans., 5(1974)1199-1206

(19) B.S. Chaudhari, T.P. Radhakrishnan
Surface Technology, 22(1984)353-366

(20) T.K.G. Namboodhiri, L. Nanis
Acta metall., 21(1973)663-72

(21) L. Nanis, T.K.G. Namboodhiri
J. Electrochem. Soc., 119(1972)691-694

(22) A. McNabb, P.K. Foster
Trans. metall. Soc. AIME, 227(1963)618-627

(23) R.A. Oriani
Acta metall., 18(1970)147-157

(24) M. Iino
Acta Metall., 30(1982)367-375

(25) J.B. Leblond, D. Dubois
Acta Metall., 31(1983)1459-1469

(26) G.M. Pressouyre
Acta Metall., 28(1980)895-911

(27) J.B. Leblond, D. Dubois
Acta Metall., 31(1983)1471-1478

(28) T.P. Radhakrishnan, L.L. Shreir
Electrochimica Acta, 11 (1966)1007-1021

(29) D.J. Blickwede
Trans. Amer. Soc. Metals, 61(1968)653-679

(30) Ph. Aubrun, P. Rocquet
Mémoires scientifiques Rev. Metallurg., LXXI(1974)1-8

(31) M. Iino
Acta Metall., 30(1982)377-383

(32) N.H. Croft
Metals Technol., 10(1983)285-290

(33) R. Gibala, A.J. Kumnick
in Hydrogen embrittlement and stress corrosion craking,
American Society for Metals, Ohio, 1984, pp.61-78.

5.0 ÉMAILLAGE DIRECT DE L'ACIER 1006 CALMÉ À L'ALUMINIUM: PRÉPARATION DE SURFACE ET PIÉGEAGE DE L'HYDROGÈNE

Ce chapitre correspond à un article écrit dans Annales de chimie - Science des matériaux (11, 1986, 71-86) par D. Noël, R. Matthieu, C.P. Vijayan, J.J-Hechler.

5.1 Résumé

Un émail de couverture sur un acier bas-carbone 1006 non-décarburé calmé à l'aluminium a été produit par émaillage uni-couche humide. L'influence du décapage acide de l'acier, de la quantité d'oxyde de nickel déposé sur l'acier et de l'épaisseur de l'émail sur l'adhérence et l'esthétique de l'émail a été déterminée et analysée par régression linéaire multiple. Une bonne adhérence et une bonne esthétique de l'émail sont obtenues lorsque l'acier subit un décapage à l'acide sulfurique variant entre 40 et 70 g/m^2 suivi d'un nickelage variant entre 1,0 et 1,1 g/m^2 et de la déposition d'une couche d'émail de 100 µm. La diffusion de l'hydrogène ainsi que la concentration d'hydrogène piégé irréversiblement dans l'acier ont été étudiées par la technique électrochimique de perméation d'hydrogène. Une augmentation de la concentration d'hydrogène absorbé irréversiblement permet une amélioration de la microporosité résiduelle en surface de l'émail. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus avec un acier effervescent.

5.2 Introduction

L'émaillage consiste à appliquer un revêtement minéral et vitrifié sur une surface métallique dans un but de protection et/ou de décoration (1). Le procédé classique d'émaillage nécessite deux couches d'émail et deux cuissons (2). L'augmentation rapide des coûts d'énergie nécessaire à la cuisson de l'émail ainsi que des normes gouvernementales plus sévères concernant la pollution de l'environnement (3) ont forcé les producteurs à

mettre au point un procédé d'émaillage uni-couche (procédé "direct-on") (4,5) où l'émail est déposé par voie humide ou par voie sèche. Cependant, l'obtention d'un émail de couverture de bonne qualité par émaillage direct nécessite l'utilisation d'un acier décarburé (6).

La décarburation requiert des recuits en bobines expansées dans une atmosphère oxydante pour éliminer les carbures de fer. Cette technologie exige des investissements importants pour le producteur d'acier. L'objectif de ce travail était de voir s'il était possible de trouver une méthode de préparation de surface de l'acier bas-carbone 1006 calmé à l'aluminium permettant la déposition d'un émail de couverture par émaillage direct sans décarburation préalable de la tôle d'acier. Ce type d'acier générant plusieurs défauts dans l'émail lorsqu'il n'est pas décarburé, il n'est pas actuellement employé pour l'émaillage de couverture (5,7).

Un bon émaillage est principalement caractérisé par son adhérence et son esthétique. En ce qui concerne l'adhérence, il est montré dans ce qui suit qu'une préparation particulière de la surface de l'acier 1006 calmé à l'aluminium permet d'obtenir une adhérence adéquate de l'émail. Au niveau de l'esthétique, il est montré également qu'il reste une microporosité résiduelle plus élevée que celle obtenue par émaillage d'un acier décarburé. L'hypothèse que celle-ci est due en partie à la libération de l'hydrogène lors du refroidissement de l'émail a été envisagée.

En effet, lors de la préparation de la surface de la tôle pour l'émaillage, l'acier doit séjourner dans un bain d'acide sulfurique pour permettre une augmentation de la rugosité avant le nickelage de la tôle. Cette rugosité de l'acier est nécessaire pour créer un bon lien entre la couche d'oxyde de nickel et l'acier, et par conséquent, améliorer l'adhérence de l'émail (8). Il est connu que l'hydrogène pénètre dans l'acier lorsque mis en contact avec un milieu acide (9,10,11). L'entrée de l'hydrogène dans l'acier peut aussi être causée par l'eau contenue dans la pulpe ou l'atmosphère du four.

Il existe deux réactions à la surface de l'acier impliquant l'hydrogène. La première est la réaction d'évolution de l'hydrogène moléculaire (REH) et la seconde est la réaction d'adsorption suivie de la diffusion de l'hydrogène atomique dans l'acier (RAH).

La diffusion de l'hydrogène ainsi que la quantité d'hydrogène absorbé irréversiblement dans l'acier 1006 calmé à l'aluminium ont été déterminées par une technique électrochimique mise au point par Devanathan et collaborateurs (12, 13, 14). Les résultats obtenus par cette technique devraient permettre une meilleure sélection d'un acier 1006 calmé à l'aluminium en vue d'un émaillage direct.

5.3 Procédure expérimentale

5.3.1 Perméation d'hydrogène

Dans la méthode de perméation d'hydrogène, une membrane métallique est polarisée cathodiquement pour produire de l'hydrogène sur un côté. Sur l'autre côté de la membrane, le potentiel est maintenu suffisamment anodique pour oxyder tout l'hydrogène sortant de la membrane. La concentration d'hydrogène absorbé irréversiblement est calculée à partir du courant anodique qui est une mesure directe du taux de diffusion de l'hydrogène dans l'acier. La cellule électrochimique était similaire à celle utilisée par Early (15). Le compartiment cathodique était rempli avec une solution 0,05 M H_2SO_4 contenant 0,01 M de thiourée. Le compartiment anodique contenait une solution 0,1 M de NaOH. Les produits chimiques étaient de qualité ACS (American Chemical Society). Les solutions étaient désoxygénées avec un barbottage à l'azote pour réduire le courant résiduel. La température de la cellule était maintenue à 21 ± 1°C. La surface de diffusion de la membrane métallique était de 12,6 cm^2. Des fils de platine étaient utilisés comme électrodes auxiliaires dans les deux compartiments. Le potentiel sur le côté anodique était maintenu à 0,00 V (ECS) avec une console de corrosion EG & G PARC modèle 350A (EG & G Princeton Applied Research, P.O. Box 2563, Princeton, N.J.

08540, USA) et le courant de chargement dans le compartiment cathodique était ajusté à une valeur de 63,5 A/m^2 à l'aide d'un redresseur de courant Hewlett-Packard modèle 6284 A (Hewlett-Packard, Green Pond Road, Rockaway, N.J. 07866, USA).

Les échantillons d'acier étaient polis avec du papier émeri 600, lavés avec de l'acétone et rincés soigneusement avec de l'eau déminéralisée avant d'être placés dans la cellule de perméation. La composition chimique type de l'acier 1006 calmé à l'aluminium était la suivante: C 0,05%, Mn 0,35%, P 0,005%, S 0,007%, Cu 0,01%, Al 0,045%. Les échantillons d'acier de qualité industrielle (Sidbec-Dosco Inc., Contrecoeur, Québec, Canada) étaient étudiés dans les mêmes conditions que ceux reçus par les émailleurs. Ces aciers avaient un pourcentage de réduction de 70% et étaient recuits selon un cycle prolongé (690°C au point froid de la bobine) pour permettre un emboutissage profond. Le recuit était suivi d'un léger écrouissage superficiel. La composition chimique type de l'acier effervescent décarburé était: C 0,009%, Mn 0,36%, P 0,003%, S 0,014%, Cu 0,009%, Al 0,003% (Dofasco Steel, Hamilton, Ontario, Canada).

5.3.2 Préparation de la tôle d'acier avant émaillage

La procédure suivante représente les conditions optimales utilisées au laboratoire pour émailler l'acier calmé à l'aluminium. Les tôles étaient d'abord dégraissées avec un nettoyeur alcalin (55 g/L Pensalt 4029b) à une température de 95-100°C pour une durée de 7 minutes avec agitation d'air. Ce dégraissage était suivi d'un autre bain alcalin (47 g/L Pensalt 36) dans les mêmes conditions que le premier. Par la suite, les tôles étaient rincées à l'eau chaude (55°C maximum) et à l'eau froide (température ambiante). Le décapage acide était réalisé avec une solution d'H_2SO_4 1,5M additionnée de H_2O_2 avec agitation d'air à 75°C pour une durée de 9 minutes. Les tôles étaient rincées à l'eau froide et une couche d'oxyde de nickel était déposée en les traitant avec une solution de 7,5 g/L de $NiSO_4.7H_2O$ (pH entre 2,8 et 3,2) à une température 75-80°C

pour une durée de 12 minutes. Ces étapes étaient suivies d'un rinçage à froid, d'un bain neutralisant et d'un séchage à l'air chaud.

5.3.3 Émaillage

L'émaillage direct par voie humide ("wet direct-on") a été sélectionné comme méthode d'émaillage. L'émail H-155 de Ferro Corporation (Coating Division, P.O. Box 6550, Cleveland, Ohio) était déposé par projection sur les tôles d'acier préalablement traitées. La masse volumique de la suspension était de 1,73-1,75 g/mL. La quantité d'émail retenue était de 95 à 105 g par m^2 de tôle. Le dépôt d'émail était séché par convexion d'air chauffé à 120°C pour une période de 2 à 5 minutes. Finalement, la pièce était cuite à 850°C selon un cycle reproduisant les conditions industrielles.

5.3.4 Évaluation de l'adhérence à l'émail

La méthode (Test T-17, Falling Weight, Porcelain Enamel Institute, 1900 L Street, N.W., Washington, D.C., 20006, USA) consiste à laisser tomber un poids de 5 lbs (2,3 kg), d'une hauteur de 9 pouces (22,9 cm), sur la tôle émaillée pour produire un impact de 45 lbs. po (52,7 kg cm). Le pourcentage de surface de l'empreinte où l'acier n'est pas mis à nu détermine la qualité de l'émaillage au niveau de l'adhérence. Une valeur de 0,0 indique une adhérence nulle et une valeur de 10,0 une adhérence excellente. Une valeur au-dessus de 7,5 est considérée comme donnant une bonne adhérence.

5.3.5 Évaluation de l'esthétique de l'émaillage

La surface de la tôle émaillée était illuminée par une source lumineuse dont l'angle d'incidence était de 5° par rapport à la surface afin que l'ombrage produit par les défauts puisse permettre de les détecter. Cette méthode permet un jugement comparatif de l'apparence de

l'émail. Une valeur 0,0 indique une esthétique nulle et une valeur de 10,0, une excellente esthétique. Une valeur au-dessus de 7,5 est considérée comme donnant une bonne esthétique, c'est-à-dire un émail présentant peu de défauts à la surface. Outre sa rugosité, l'émail présente des pores ouverts qui nuisent à son esthétique.

La dimension et le type de pores à la surface de la tôle émaillée étaient évalués à l'aide d'un microscope Zeiss Ultraphot avec accessoire macroscopique, à un grossissement de 6,5 ou de 10. La microporosité résiduelle était déterminée en mesurant le diamètre des pores à la surface de l'émail.

5.4 Analyse des données des essais de perméation

McBreen et collaborateurs (16) ont élaboré un traitement mathématique pour calculer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans une membrane métallique avec la technique de perméation en résolvant la seconde loi de Fick. En admettant constante la concentration d'hydrogène à l'entrée de la membrane métallique, la résolution de la seconde loi de Fick à l'aide de la transformée de Laplace génère une équation qui peut être réduite avec une bonne approximation à son premier terme:

$$\frac{J_t}{J_\infty} = \frac{2}{(\pi\tau)^{\frac{1}{2}}} \; e^{-1/4\tau} \qquad [1]$$

dans le cas où $J_t/J_\infty \leq 0.965$. Les paramètres J_t et J_∞ sont respectivement les courants de perméation au temps t et à l'état stationnaire.

Le paramètre sans dimension τ, est donné par:

$$\tau = Dt/L^2 \qquad [2]$$

où D et L sont respectivement le coefficient de diffusion et l'épaisseur de la membrane métallique.

Pour le calcul du coefficient de diffusion, l'équation [1] a été linéarisée (17, 18):

$$\ln(J_t\, t^{\frac{1}{2}}) = \ln(2LJ_\infty/(\pi D)^{\frac{1}{2}}) - L^2/4Dt \qquad [3]$$

La pente de $\ln(J_t\, t^{\frac{1}{2}})$ en fonction de 1/t donne accès directement à la valeur du coefficient de diffusion apparent. La valeur retenue correspond à la moyenne de la deuxième et troisième perméation. Ces valeurs sont reproductibles à moins de 10 % près (18).

La concentration d'hydrogène absorbé irréversiblement à la température de 21°C est évaluée par comparaison des surfaces sous la première et la seconde perméation (18, 19, 20). Une courbe théorique pour la seconde perméation possédant le même courant de perméation à l'état stationnaire que la première perméation est calculée. La surface entre cette courbe calculée et la première courbe de perméation est une mesure directe de la quantité d'hydrogène absorbé irréversiblement. La division de cette quantité par le volume de la membrane métallique donne la concentration de l'hydrogène piégé irréversiblement. Ce traitement est basé sur le fait que les courbes de perméation normalisées ayant différents courants de perméation à l'état stationnaire sont superposables lorsque les pièges irréversibles sont remplis.

Les figures 5.1 et 5.2 illustrent respectivement des exemples de courbes de perméation pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium et pour l'acier effervescent décarburé.

5.5 Résultats et discussion

L'émaillage direct de l'acier par voie humide nécessite certains traitements chimiques pour préparer la surface de la tôle. Le dégraissage alcalin permet d'enlever les huiles d'emboutissage et de protection demeurant à la surface de l'acier. Le décapage à l'acide sulfurique produit une augmentation de la rugosité de la surface de la tôle et permet un bon lien mécanique avec la couche d'oxyde de nickel. Le nickelage permet d'obtenir une bonne adhérence entre l'acier et l'émail.

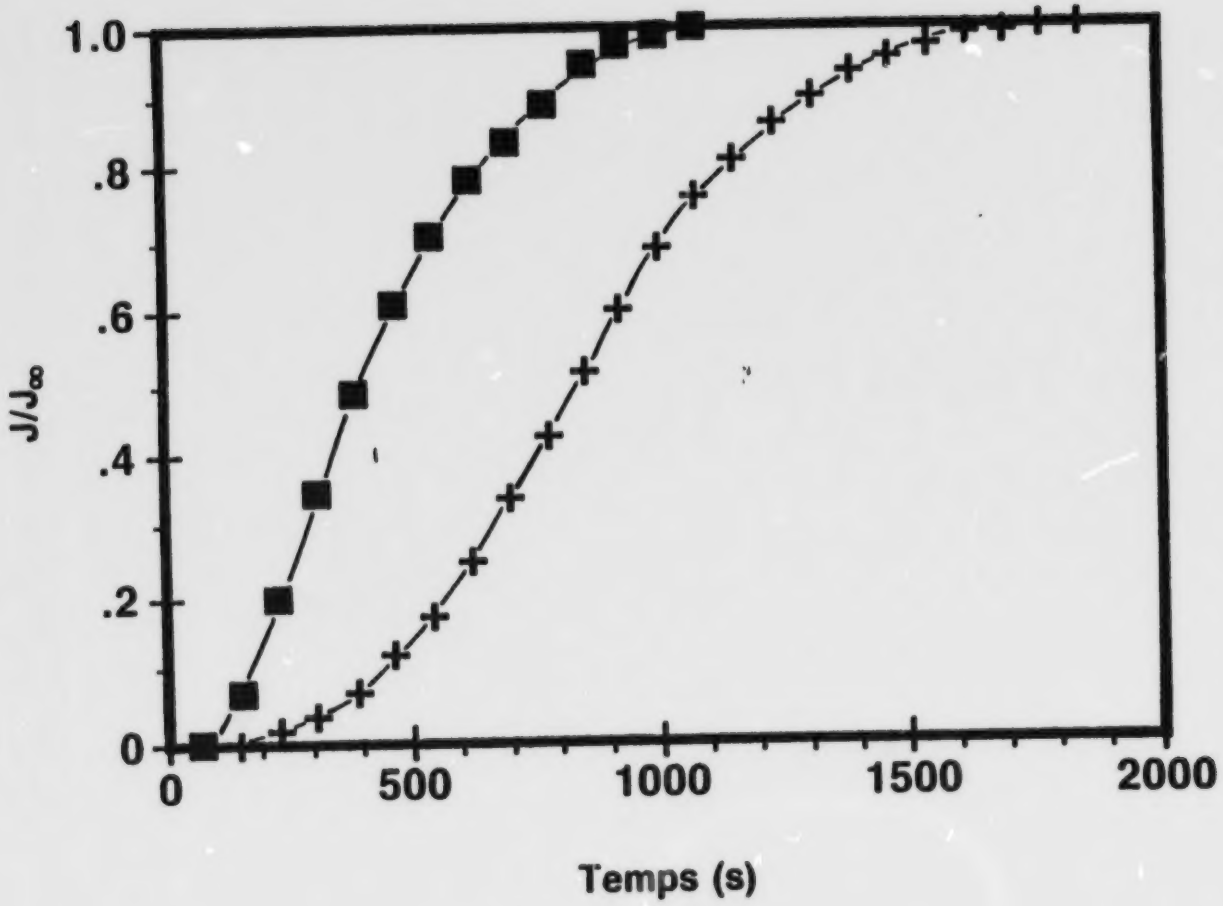


Figure 5.1: Courbe de perméation pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium: Courant de chargement = 63,5 A/m^2 (+) première perméation; (■) deuxième perméation.

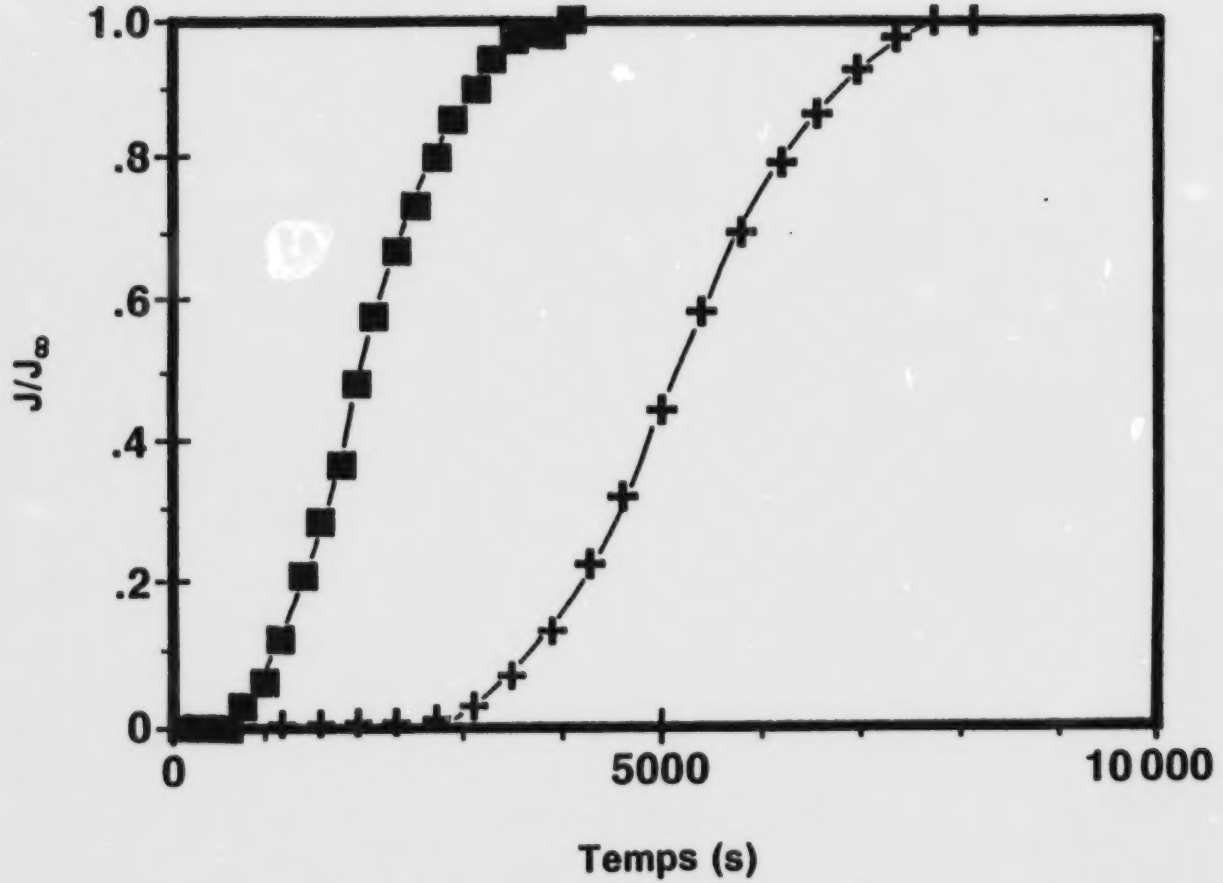


Figure 5.2: Courbe de perméation pour l'acier effervescent décarburé: Courant de chargement = 63,5 A/m^2 (+) première perméation; (■) deuxième perméation.

Finalement, l'emploi d'un neutralisant élimine les dernières traces d'acide et protège momentanément la tôle traitée de l'enrouillement. Pour l'émaillage de l'acier bas-carbone 1006 calmé à l'aluminium, nous avons étudié: (1) l'effet de la dissolution du fer lors du décapage acide (par la détermination par absorption atomique de la concentration de fer dans les solutions de décapage); (2) la quantité de nickel déposé sur la surface métallique; et (3) l'épaisseur de la couche d'émail. Ces paramètres ont été étudiés pour évaluer l'adhérence et l'esthétique de l'émail.

Trente échantillons d'acier 1006 calmé à l'aluminium avec des grains de type "pancake" et des carbures de fer fins ont été émaillés en faisant varier les différents paramètres cités précédemment. La quantité de fer dissous variait entre 14 et 108 g/m^2, la quantité de nickel déposé variait entre 0,75 et 1,2 g/m^2 et l'épaisseur de la couche d'émail mesurait entre 70 et 140 µm. Les variations de l'adhérence et de l'esthétique ont été analysées par régression linéaire multiple en fonction des trois variables indépendantes: la dissolution de l'acier, la quantité de nickel déposé et l'épaisseur de la couche d'émail. Le résultat suivant pour l'adhérence a été obtenu:

$$A = 0,07S + 3,04N - 0,03C + 4,95 \qquad [4]$$

où A, S, N et C sont respectivement la valeur de l'adhérence telle que définie plus haut, la quantité d'acier dissous en g/m^2, la quantité de nickel déposé en g/m^2 et l'épaisseur de la couche d'émail en µm.

Pour l'esthétique (E) le résultat suivant a été obtenu:

$$E = -0,05S - 1,75N - 0,03C + 14,94 \qquad [5]$$

Les coefficients de corrélation multiple pour l'adhérence et l'esthétique sont respectivement 0,69 et 0,74. Ces valeurs basses sont expliquées par le jugement comparatif que l'on doit porter et le nombre

relativement restreint d'échantillons. Néanmoins, en définissant quatre qualités d'émaillage soit pour les domaines variant entre 10,0-7,5, 7,5-5,0, 5,0-2,5 et 2,5-0, les valeurs d'adhérence ou d'esthétique recalculées par les équations 4 et 5 correspondent toujours au même domaine que celui des valeurs expérimentales.

Ces équations permettent de représenter graphiquement, pour une épaisseur d'émail donnée, l'adhérence et l'esthétique en fonction de la quantité d'acier dissous et de la quantité de nickel déposé. La figure 5.3 illustre trois exemples calculés pour des couches d'émail de 50, 100 et 150 µm.

D'autres figures, non représentées ici, ont été établies pour les épaisseurs d'émail multiples de 10 entre 50 et 200 µm. On trouve ainsi que pour des épaisseurs d'émail inférieures à 110 µm, il est possible de trouver une zone où l'adhérence et l'esthétique sont simultanément supérieures à une valeur de 7,5. Au-dessus de 110 µm, il semble que le choix des conditions opératoires se fasse au détriment de l'adhérence ou de l'esthétique selon le cas. Il est donc préférable de maintenir l'épaisseur de la couche d'émail inférieure à 110 µm pour obtenir une adhérence et une esthétique acceptables.

Des mesures de profilométrie ont été réalisées sur l'acier calmé à l'aluminium et sur l'acier effervescent décarburé pour différentes quantités d'acier dissous. Le fini de surface de l'acier a été représenté par la multiplication de la hauteur moyenne des pics par le nombre de pics par cm pour une hauteur de coupe de 0,05 cm. La figure 5.4 montre que la rugosité de l'acier calmé à l'aluminium est similaire à celle de l'acier effervescent décarburé lorsque la perte d'acier au décapage est d'environ 40 g/m^2.

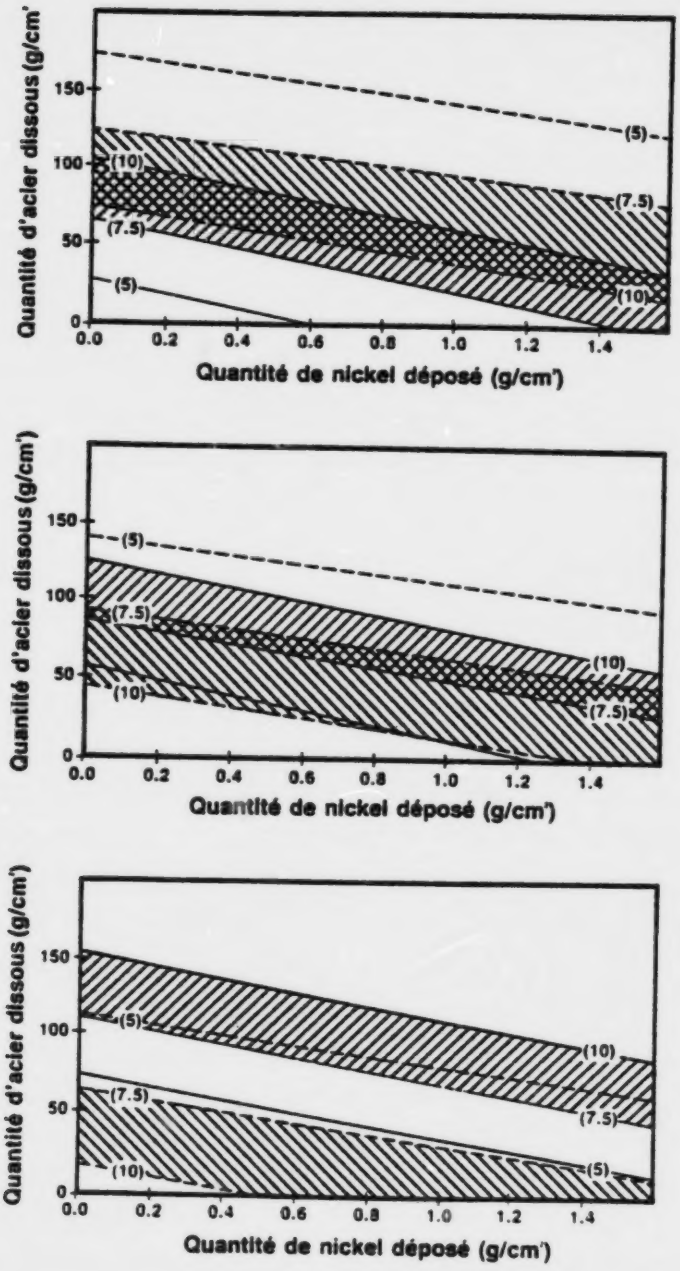


Figure 5.3: Variation de la quantité de fer dissous en fonction de la quantité de nickel déposé pour les valeurs 10, 7,5 et 5,0 de l'adhérence (——) et l'esthétique (- - -). Domaine de l'esthétique compris entre 7,5 et 10:; domaine de l'adhérence compris entre 7,5 et 10:. Épaisseur de la couche d'émail: 50 µm (A), 100 µm (B), 150 µm (C).

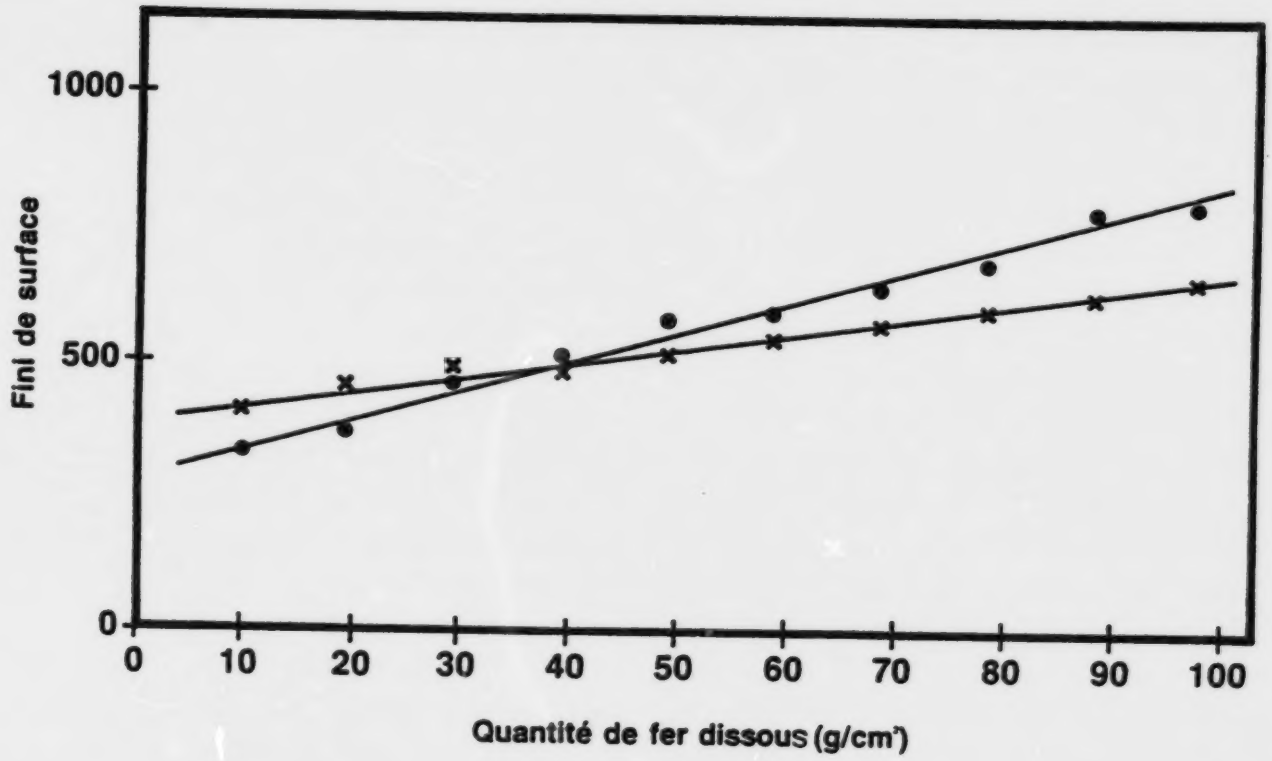


Figure 5.4: Variation du fini de surface (défini par la multiplication de la hauteur moyenne des pics par le nombre de pics par cm pour une hauteur de coupe de 0,05 cm) pour l'acier décarburé (o) et l'acier calmé à l'aluminium (x) en fonction de la quantité de fer dissous.

De plus, l'examen au microscope optique de la surface de l'acier calmé à l'aluminium montre que les carbures de fer ne sont pas dissous par l'acide sulfurique et que leur volume et leur nombre, par unité de surface, augmentent avec la durée du décapage. Compte-tenu de l'effet néfaste de ces carbures de fer sur l'adhérence de l'émail, il est donc préférable de ne pas trop décaper l'acier. Pour une épaisseur de la couche d'émail de 100 µm, une perte au décapage de l'acier calmé à l'aluminium variant entre 40 et 70 g/m^2 au maximum, avec une quantité de

nickel variant entre 1,0 et 1,1 g/m^2, a permis d'obtenir les meilleurs résultats. Ces valeurs se trouvent dans la zone optimale déterminée précédemment par régression linéaire multiple. La figure 5.5 illustre des microstructures de l'acier calmé à l'aluminium émaillé ayant subi deux décapages différents soit 40 et 80 g/m^2. Un décapage minimal de l'acier, soit 40 g/m^2, permet d'obtenir des bulles de petites dimensions ce qui améliore les propriétés mécaniques de l'émail. Si le décapage est trop prononcé, on observe la formation de bulles de plus grandes dimensions dans l'émail. Un élément important est la microporosité résiduelle en surface caractérisée par des pores ouverts plus ou moins visibles à la surface de l'émail (points noirs sur les figures 5.6 et 5.7). Cette microporosité a une forte influence sur l'esthétique de l'émail. La figure 5.6 montre la surface de l'acier 1006 calmé à l'aluminium avec un émail éclairé à un angle de 5° par rapport à la surface pour les deux types de décapage. La surface de l'émail possède moins de porosité lorsque la quantité d'acier dissous est de 40 g/m^2. A titre de comparaison, la figure 5.7 illustre les résultats obtenus pour l'émaillage de l'acier effervescent décarburé. Le traitement chimique adéquat de la surface de l'acier 1006 calmé à l'aluminium semble donc permettre un émaillage direct acceptable.

Cependant, la microporosité résiduelle de l'émail pour l'acier 1006 n'atteint pas la qualité de l'émail sur l'acier effervescent décarburé. Dans les essais d'émaillage, il a été observé que les carbures filiformes présents aux joints de grains ne forment que des bulles de dimension faible ou moyenne. Les causes éventuelles de la porosité résiduelle de l'émail nous semblent donc être l'hydrogène libéré lors du refroidissement de l'émail et/ou l'oxydation d'agglomérats de carbures en surface pendant l'émaillage. Nous avons donc étudié la relation entre la diffusion de l'hydrogène dans l'acier calmé à l'aluminium et la microporosité résiduelle de l'émail.

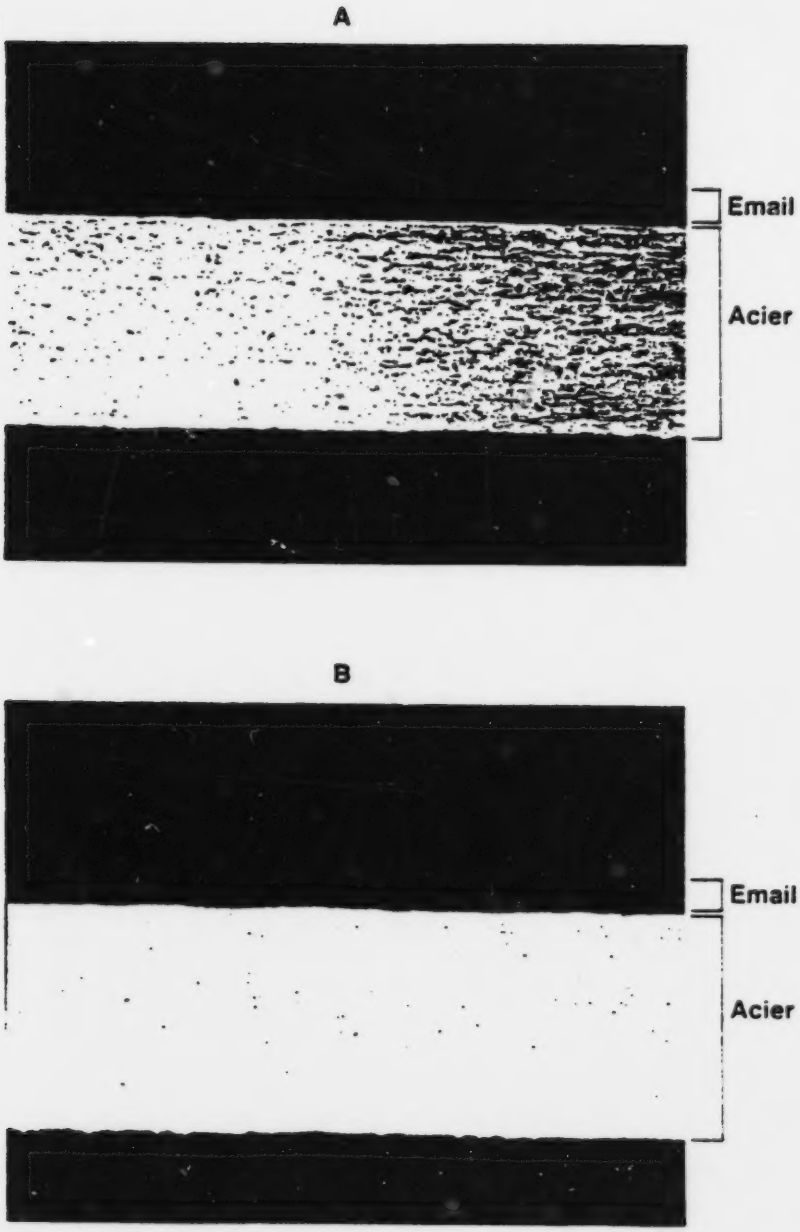
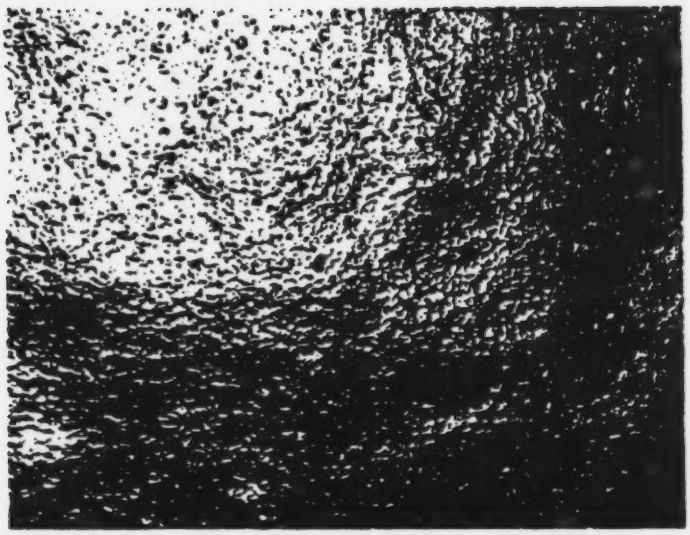


Figure 5.5: Microstructure (grossissement 50X) de l'acier 1006 calmé à l'aluminium après un décapage de 40 g/m^2 (A) et 80 g/m^2 (B).

A



B

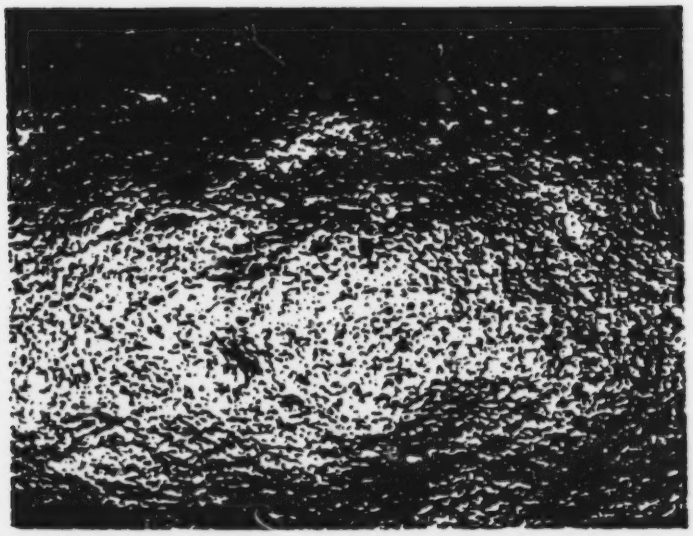


Figure 5.6: Microphotographie (grossissement 10X) de l'émail des tôles d'acier 1006 calmé à l'aluminium et émaillées après un décapage de 40 g/m^2 (A) et 80 g/m^2 (B).

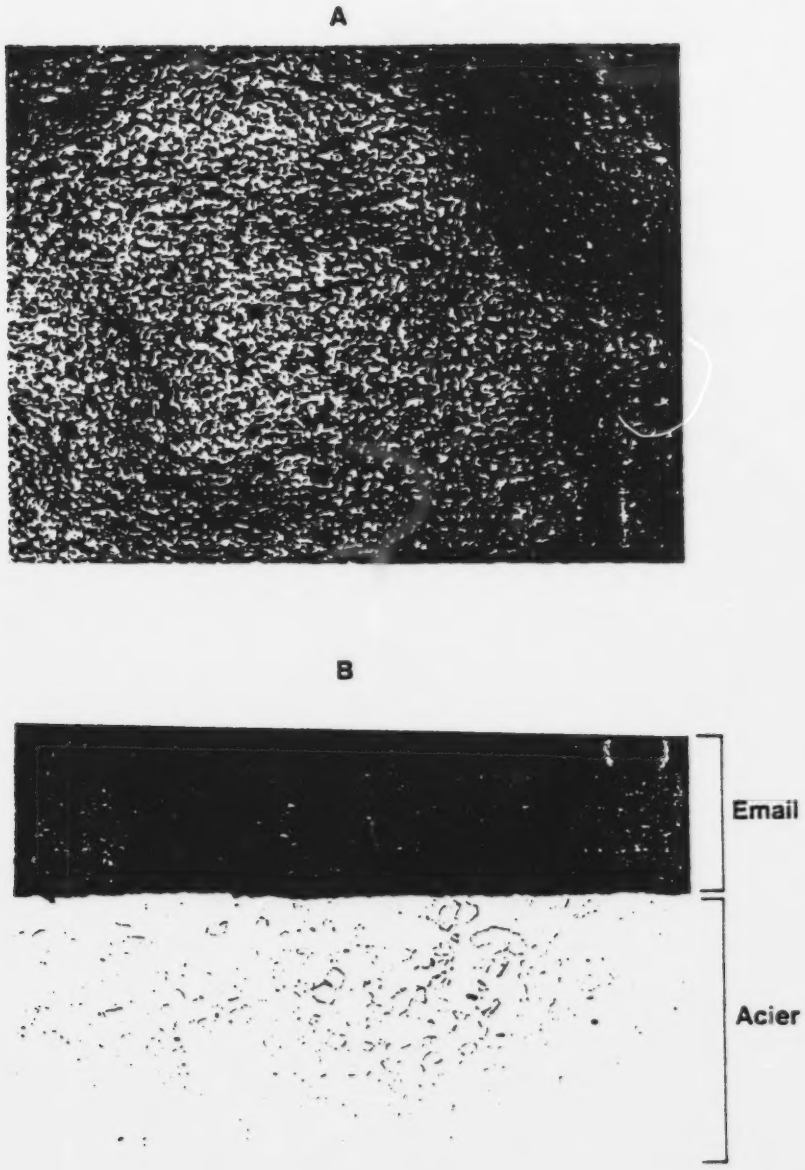


Figure 5.7: Microstructure de l'émail de l'acier effervescent décarburé; (A) grossissement 10X et (B) grossissement 100X.

Le tableau 5.1 donne les résultats d'une nouvelle série de mesures obtenues avec trois différents types d'acier 1006 calmé à l'aluminium (#1, #2, #3) et pour l'acier effervescent décarburé (#4).

Tableau 5.1: **QUALITÉ DE L'ÉMAILLAGE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE POUR DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS D'ACIER.**

	ÉCHANTILLONS			
	# 1	# 2	# 3	# 4
Acier	Calmé Al	Calmé Al	Calmé Al	Décarburé
T° bobinage (°C)	540	695	715	---
Grains	Pancakes	Polygonaux	Pancakes	Polygonaux
Carbures	Fins	Fins	Massifs	---
Adhérence	10,0	8,5	0,0	9,5
Esthétique	0,0	5,5	6,5	8,5
Total	10,0	14,0	6,5	18,0
Diamètre moyen des pores (µm)	101-150	151-200	101-150	51-100
D (cm^2/s)	$7,4 \times 10^{-6}$	$9,6 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-7}$
[H]irr.($at.g/cm^3$)	$2,4 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-5}$

Comme prévu, la meilleure qualité d'émail est obtenue avec l'acier décarburé. Ceci confirme l'importance des carbures sur les propriétés de l'émail. Pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium, la présence de carbures massifs est néfaste pour l'adhérence de l'émail. En effet, le CO et CO_2 provenant de l'oxydation de ces carbures s'accumulent à l'interface émail/acier et diminuent l'adhérence de l'émail (7). Pour obtenir une adhérence acceptable, il est nécessaire d'avoir des carbures fins.

La comparaison entre les deux aciers possédant les carbures fins, soit les échantillons #1 et #2, permet de déceler une corrélation entre la microporosité résiduelle et la diffusion de l'hydrogène dans l'acier. Le diamètre moyen des pores varie entre 101 et 150 µm pour l'échantillon #1, alors que pour l'échantillon #2, elle varie entre 151 et 200 µm. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène D est plus faible pour l'échantillon #1 et la quantité d'hydrogène absorbé irréversiblement, [H]irr., dans l'acier est plus grande pour cet échantillon. En conséquence, un acier possédant une plus grande capacité d'absorption pour l'hydrogène irréversible permettra une amélioration de la microporosité résiduelle. La précipitation de nitrure d'aluminium notamment, semble favoriser l'absorption de l'hydrogène dans les piéges irréversibles (21). Celle-ci étant favorisée par une température de bobinage faible (22), elle peut expliquer les valeurs mentionnées pour l'hydrogène pour ces deux aciers qui ont des températures de bobinage différentes.

Pour l'acier 1006 calmé à l'aluminium possédant des carbures massifs (échantillon #3), l'accumulation de l'hydrogène piégé irréversiblement semble être favorisée par ces carbures massifs ce qui permettrait d'obtenir une microporosité résiduelle acceptable mais éliminerait toute adhérence de l'émail sur l'acier.

L'acier effervescent décarburé possède le coefficient de diffusion de l'hydrogène le plus faible et sa capacité d'absorption pour l'hydrogène piégé irréversiblement est la plus élevée. Ce phénomène est associé aux pièges créés durant le processus d'oxydation des carbures de fer. L'absence de carbures de fer permet d'obtenir une bonne adhérence de l'émail sur l'acier effervescent et permet d'obtenir une microporosité résiduelle de l'émail plus faible. Une relation semble ainsi exister entre la capacité d'absorption d'hydrogène dans les pièges irréversibles et la qualité de l'émaillage direct par voie humide par l'intermédiaire de la microporosité résiduelle. Cette relation a été établie à température ambiante et jusqu'à l'obtention d'autres résultats, la transposition de cette relation à des températures plus élevées doit être faite avec prudence.

5.6 Conclusion

- L'émaillage direct par voie humide de l'acier 1006 calmé à l'aluminium et non décarburé semble possible avec un traitement de surface adéquat.

- Les équations déterminées par régression linéaire multiple permettent d'évaluer des valeurs d'adhérence et d'esthétique en fonction de la quantité d'acier dissous, de la quantité de nickel déposé et de l'épaisseur de la couche d'émail.

- La rugosité de l'acier 1006 calmé à l'aluminium est similaire à celle de l'acier effervescent décarburé lorsque le décapage est voisin de 40 g/m^2.A ce niveau de décapage, les bulles dans l'émail ont les plus petites dimensions et permettent d'améliorer les propriétés de l'émail.

- Un acier calmé à l'aluminium pouvant absorber une quantité plus grande d'hydrogène irréversible permettra d'obtenir une microporosité résiduelle en surface de l'émail plus faible. La précipitation de nitrure d'aluminium et la présence de carbures fins dans l'acier 1006 calmé à l'aluminium augmente la quantité d'hydrogène absorbé irréversiblement.

5.7 Références

(1) Les technique de l'ingénieur
M1540, Paris.

(2) Bryant (E.E.)
Porcelain Enameling Operation
Enamelist Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1953

(3) Obrzut (J.J.)
Iron Age, 1976, Dec. 6, 60

(4) Clay (D.B.), Jamieson (R.M.)
Ceram. Age, 1967, 83, 32

(5) Kopchak (M.C.)
Proc. Porcelain Enamel Inst., Tech. Forum, 1964, 26, 24

(6) Wright (J.F.)
The International Enamelist, 1984, 34, 2

(7) Blickwede (D.J.)
Ceram. Bull., 1973, 52, 185

(8) Richmond (J.C.), Moore (D.G.), Kirkpatrick (H.B.), Harrison (W.N.),
J. Am. Ceram. Soc., 1953, 36, 410

(9) Hudson (R.M.)
Corrosion (Houston), 1969, 20 (24t), 245t

(10) Darken (L.S.), Smith (R.P.)
Corrosion (Houston), 1949, 5, 1

(11) Craig (B.D.)
Corrosion (Houston), 1978, 34, 282

(12) Devanathan (M.A.V.), Starchurski (Z.)
Proc. R. Soc. London, A, 1962, 270, 90

(13) Bockris (J.O'M.), Devanathan (M.A.V.)
Technical report No. 4 to Office of Naval Research,
NONR551 (22) NR036-028

(14) Devanathan (M.A.V.), Stachurski (Z.)
J. Electrochem. Soc., 1964, 111, 619

(15) Early (J.G.)
Acta Metall., 1978, 26, 1215

(16) McBreen (J.), Nanis (L.), Beck (W.)
J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 1218

(17) Dull (D.L.), Nobe (K.)
Werkst. Korros., 1982, 33, 439

(18) Noël (D.), Vijayan (C.P.), Matthieu (R.), Hechler (J.-J.), Hastings (P.), Présentée à International Symposium on Hydrogen in Metals, Queen's University, Belfast, Northern Ireland, 26-29 mars 1985 et soumis à Surface Technology.

(19) Kummick (A.J.), Johnson (H.H.)
Metall. Trans., 1974, 5, 1199

(20) Leblond (J.B.), Dubois (D.)
Acta Metall., 1983, 31, 1471

(21) Gibala, (R.), Kummick (A.J.), dans Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, American Society for Metals, Ohio, 1984, pp 61-78

(22) Leslie (W.C.), Rickett (R.L.), Dotson (C.L.), Walton (C.S.),
Trans. Am. Soc. Met., 1954, 46, 1470

ANNEXES

A - Calcul du facteur d'expansion dans l'émail.

B - Influence des microsconstituants de l'acier sur l'émaillage.

C - Détails de la préparation des tôles à émailler.

D - Comptage du nombre de pics.

E - Types d'acier étudiés.

F - Résultats d'émaillage.

G - Détails concernant l'évaluation qualitative de l'adhérence et de l'esthétique de l'émail.

H - Paramètres de préparation pour la tôle grenaillée.

I - Détails concernant les méthodes de l'émaillage.

J - Détails concernant l'application des émaux.

K - Macrophotographies et microporosité des tôles d'acier émaillées.

L - Macrophotographies montrant l'adhérence après impact des différents couples acier-émail.

M - Détermination du rapport d'épaisseur d'émail de finition sur émail de base pour obtenir les qualités optimales d'adhérence de l'émail Uni-Process sur des tôles pré-rouillées.

Annexe A

Porcelain Enamel Raw Material Factors

Material	Expansion Factor x 10^{-7}	Theoretical Melted Yield	Oxide and Fluoride Weight Factors
Aluminum Fluoride	4.40	1.00	0.607 Al_2O_3 + (0.678F) or 1.00 AlF_3
Aluminum Hydrate	3.23	0.646	0.646 Al_2O_3
Aluminum Oxide	5.00	1.00	1.00 Al_2O_3
Aluminum (meta) Phosphate	2.58	1.00	0.193 Al_2O_3 + 0.807 P_2O_5
Ammonium (mono) Phosphate	1.23	0.617	0.617 P_2O_5
Antimony Oxide	4.00	1.11	1.11 Sb_2O_5
Barium Carbonate	2.33	0.777	0.777 BaO
Barium Sulfate	1.97	1.00	1.00 $BaSO_4$ or 0.658 BaO + 0.342 SO_3
Bone Ash	2.30	0.70	0.300 CaO + 0.400 P_2O_5
Borax (Dehydrated)	3.15	1.00	0.308 Na_2O + 0.692 B_2O_3
Borax (Hydrous)	1.66	0.528	0.162 Na_2O + 0.366 B_2O_3
Boric Acid	0.056	0.562	0.562 B_2O_3
Calcium (di) Phosphate	2.44	0.739	0.326 CaO + 0.413 P_2O_5
Calcium (mono) Phosphate	2.24	0.785	0.222 CaO + 0.563 P_2O_5 (Factor)
Cobalt Oxide	4.10	0.934	0.934 CoO
Cryolite	7.40	1.00	1.00 Na_3AlF_6 or 0.443 Na_2O + 0.243 Al_2O_3 + (0.543F)
Feldspar	2.60	1.00	0.69 SiO_2 + 0.03 Na_2O + 0.10 K_2O + 0.18 Al_2O_3
Fluorspar	2.50	1.00	1.00 CaF_2 or 0.718 CaO + (0.487F)
Iron Oxide (red)	4.00	1.00	1.00 Fe_2O_3
Kaolin	2.36	0.861	0.398 Al_2O_3 + 0.463 SiO_2
Kyanite	3.45	1.00	0.63 Al_2O_3 + 0.37 SiO_2
Lead Nitrate	2.83	0.674	0.674 PbO
Lead Oxide (red)	4.10	0.977	0.977 PbO
Lead (mono) Silicate	3.66	1.00	0.84 PbO + 0.16 SiO_2
Lepidolite	2.70	1.00	0.62 SiO_2 + 0.225 Al_2O_3 + 0.053 Na_2O + 0.039 K_2O + 0.022 Li_2O
Litharge	4.20	1.00	1.00 PbO
Lithium Carbonate	4.05	0.405	0.405 Li_2O
Magnesium Carbonate	0.048	0.478	0.417 MgO
Manganese Carbonate	1.66	0.756	0.756 MnO_2
Manganese Oxide	2.20	1.00	1.00 MnO_2
Molybdenum Tri Oxide	...	1.00	Variable MoO_3 + Variable SiO_2 (Factor)
Nepheline Syenite	3.11	1.00	0.598 SiO_2 + 0.242 Al_2O_3 + 0.999 Na_2O + 0.051 K_2O
Nickel Oxide	4.00	1.00	1.00 NiO
Potassium Carbonate	5.78	0.681	0.681 K_2O
Potassium Nitrate	3.96	0.465	0.465 K_2O
Potassium Silico Fluoride	...	1.00	1.00 K_2SiF_6 or 0.423 K_2O + 0.222 SiO_2 + (0.517F)
Pyrophyllite	1.63	0.94	0.755 SiO_2 + 0.205 Al_2O_3
Quartz	0.80	1.00	1.00 SiO_2

To next page

Material	Expansion Factor x 10^{-7}	Theoretical Melted Yield	Oxide and Fluoride Weight Factors
Resorite (Dehydrated)	4.76	1.00	0.286 Na_2O + 0.639 B_2O_3 + 0.046 SiO_2 + 0.012 Al_2O_3 + 0.017 CaO (Factor)
Resorite (Hydrous)	3.33	0.699	0.199 Na_2O + 0.447 B_2O_3 + 0.0324 SiO_2 + 0.0084 Al_2O_3 + 0.0122 CaO (Factor)
Soda Ash	5.85	0.585	0.585 Na_2O
Sodium Antimonate	4.64	1.00	0.162 Na_2O + 0.838 Sb_2O_5
Sodium Boro Silicate	3.02	1.00	0.247 Na_2O + 0.069 B_2O_3 + 0.684 SiO_2
Sodium Fluoride	7.40	1.00	1.00 NaF or 0.74 Na_2O + (0.452F)
Sodium Nitrate	3.65	0.365	0.365 Na_2O
Sodium (meta) Phosphate	4.43	1.00	0.304 Na_2O + 0.696 P_2O_5
Sodium Silicate "N"	1.20	0.376	0.089 Na_2O + 0.287 SiO_2
Sodium Silicate "55"	2.96	0.992	0.233 Na_2O + 0.757 SiO_2
Sodium Silico Fluoride	5.00	1.00	0.330 Na_2O + 0.319 SiO_2 + (0.604F)
Sodium Sulfate	4.36	1.00	1.00 Na_2SO_4 or 0.436 Na_2O + 0.564 SO_3
Spodumene	2.45	1.00	0.67 SiO_2 + 0.25 Al_2O_3 + 0.06 Li_2O
Talc	0.539	0.953	0.319 MgO + 0.634 SiO_2
Tri Sodium Phosphate	2.82	0.432	0.245 Na_2O + 0.187 P_2O_5
Tin Oxide	2.00	1.00	1.00 SnO_2
Titania-Magnesium Carbonate Mixture	3.96	0.988	0.965 TiO_2 + 0.023 MgO
Titania-Silica Mixture	1.90	1.00	0.333 TiO_2 + 0.667 SiO_2
Titanium Oxide	4.10	1.00	1.00 TiO_2
Whiting	2.80	0.56	0.56 CaO
Zinc Oxide	2.10	1.00	1.00 ZnO
Zirconium Oxide	2.10	1.00	1.00 ZrO_2
Zirconium Silicate	1.62	1.00	0.67 ZrO_2 + 0.33 SiO_2

Method of Calculation

An example of the calculation of coefficient of expansion is as follows:

	Factor x 10^{-7}	Theoretical Yield
Silica (Quartz)	204 x 0.80 = 163.2	204
Anhydrous Borax	293 x 3.15 = 923.0	293
Feldspar	293 x 2.60 = 761.8	293
Soda Ash	88 x 5.85 = 514.8	51.5
Soda Nitrate	49 x 3.65 = 178.9	17.9
Fluorspar	39 x 2.50 = 97.5	39
Cryolite	20 x 7.40 = 148.0	20
Cobalt Oxide	4 x 4.10 = 16.4	4
Manganese Oxide	6 x 2.20 = 13.2	6
Nickel Oxide	4 x 4.00 = 16.0	4
	2832.8	932.4

$$\frac{\text{Total of Products } 2832.8 \times 10^{-7} \times 100}{\text{Melted Yield } 932.4} = 304 \times 10^{-7} \text{ Cubical Coefficient of Expansion.}$$

ANNEXE B

INFLUENCES DES MICROCONSTITUTANTS DE L'ACIER SUR L'ÉMAILLAGE

Carbone : - Limite 0.08%;

- Si quantité supérieure, formation de gaz (CO, CO_2, CH_4) mais augmentation de la dureté et de la résistance de l'acier;
- Si C $\ll$ 0.08% (décarburé) - favorise les brisures à la surface de l'émail, absorption d'hydrogène, métal facile à déformer.

Silice : - Doit être présent comme trace seulement $\ll$ 0.08%;

- Réduit tendances à l'oxydation requises pour émaillage;
- Produit une augmentation de rigidité et de fragilité de la structure ferritique.

Manganèse: - Produit problème si l'acier est calmé à l'aluminium car il modifie la cinétique de recristallisation;

- MnO_2 est souvent contenu dans l'émail de couche car Mn diminue la température de transformation du fer $\alpha \rightarrow \gamma$;
- Diminue la résistance au grossissement des grains de la matrice métallique et donc, la résistance à la contrainte de l'acier.

Phosphore: - Augmente la vitesse d'attaque (pickling) de l'acier;

- Augmente la rigidité du métal après cuisson;
- $<$ 0.05% pour ne pas interférer au cours du soudage ou de l'étirage du métal.

Soufre : - $<$ 0.03% car l'acier peut devenir fragile;

Durant la cuisson, la présence de soufre dans l'atmosphère du four diminue la qualité de l'émail.

Azote : - Limite $\simeq$ 0.014 à 0.020% pour conserver les bonnes propriétés de l'acier concernant le vieillissement, les brisures et le cassage;

Cuivre : - Habituellement 0.2% mais préférable $<$ 0.1%;

- (Cu + P) nuit à l'attaque du métal et à la formation d'une couche adhésive durant l'émaillage;
- Pour "Direct-on", limite 0.04%;
- Cuivre seul nuit à la cinétique du "pickling".

Chrome : - Doit être plus petit que 0.10% pour diminuer ses tendances à être oxydé car l'oxyde se dissout mal dans l'émail;
- Il se produit des variations importantes de viscosité locales.

Molybdène : - Effet favorable à l'émaillage;
- Réduit les problèmes d'affaissement en variant la température de transformation et augmente la contrainte à haute température de la ferrite.

Oxygène : - Produit un acier dur et fragile, sensible au vieillissement;
- Conduit au dépôt d'inclusion d'oxyde (sous certaines conditions) qui est néfaste pour l'émaillage.

Titane : - Pas présent normalement dans l'acier;
- En augmente le prix de revient;
- 0.2 à 0.6% de titane produit un excellent émail, prévient les défauts dûs à l'hydrogène;
- Favorisé pour le "Direct-on";
- Réduit l'énergie interfaciale.

Aluminium : - Nuit à l'émaillage car il favorise le "fishscaling" et le "boiling";
- Favorise la formation des inclusions nuisibles à l'émaillage.

Vanadium : - Utilisé au lieu de l'aluminium, ne favorise pas le "fishscaling" et le "boiling";
- Avec de l'azote, il forme des nitrures qui améliorent la contrainte de l'acier.

Hydrogène : - Produit le "Fishscaling";
- Susceptibilité de l'acier à l'hydrogène (écrouissage à froid).

ANNEXE C

DÉTAILS DE LA PRÉPARATION DES TÔLES D'ACIER À ÉMAILLER

Les tôles sont premièrement dégraissées dans les différents bains alcalins et rincées à l'eau chaude et à l'eau froide successivement. Ensuite, elles subissent une attaque à l'acide sulfurique suivie d'un rinçage à l'eau froide et d'une immersion dans un bain de nickelage. La surface de la tôle nickelée est finalement neutralisée et séchée (figure C-1).

N°	TYPES DE TRAITEMENTS	DURÉE (min.)	TEMPERATURE	CONCENTRATION
1	Nettoyeur alcalin 1	7	200-212°F	55 g/l Pensalt 4029b (agitation d'air)
2	Nettoyeur alcalin 2	7	200-212°F	47 g/l Pensalt 36 (agitation d'air)
3	Rinçage chaud	rinçage*	130°F max	pH 10 maximum
4	Rinçage froid	rinçage	ambiante	pH 10 maximum
5	Attaque acide (acie sulfurique)	7	160-170°F	7 à 8% H_2SO_4 (agitation d'air) addition de H_2O_2
6	Rinçage froid	rinçage	ambiante	pH entre 2.0 et 7.0
7	Nickelage (sulfate de nickel)	7	160-175°F	7.5 g/l de $NiSO_4.7H_2O$ pH entre 2.8 et 3.2
8	Rinçage froid	rinçage	ambiante	pH entre 3.2 et 7.0
9	Neutralisateur	rinçage	140-160°F	0.75 g/l neutralisateur
10	Séchage	7	230-250°F	air chaud et propre.

* Immersion, temps de séjour très court.

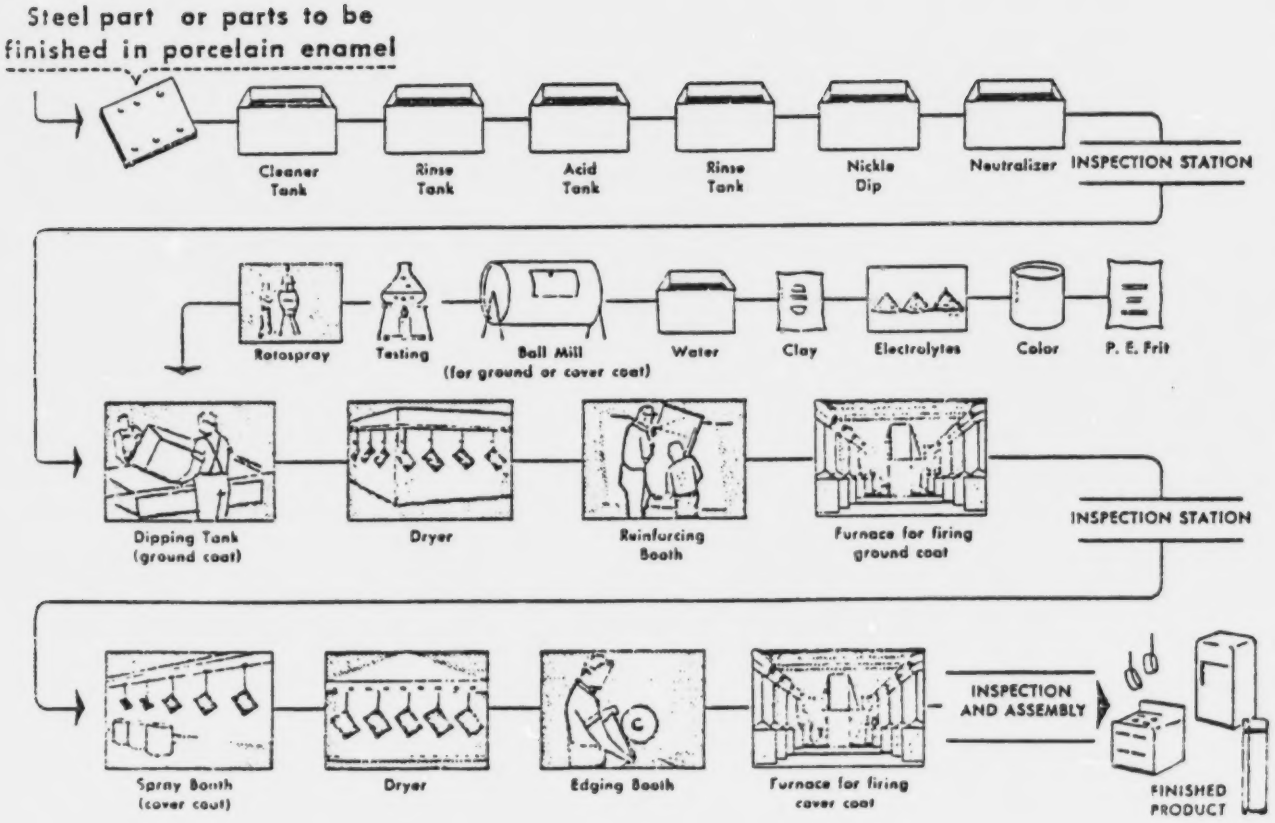


Figure C-1: Séquence des opérations reliées à l'émaillage d'une pièce.

ANNEXE D

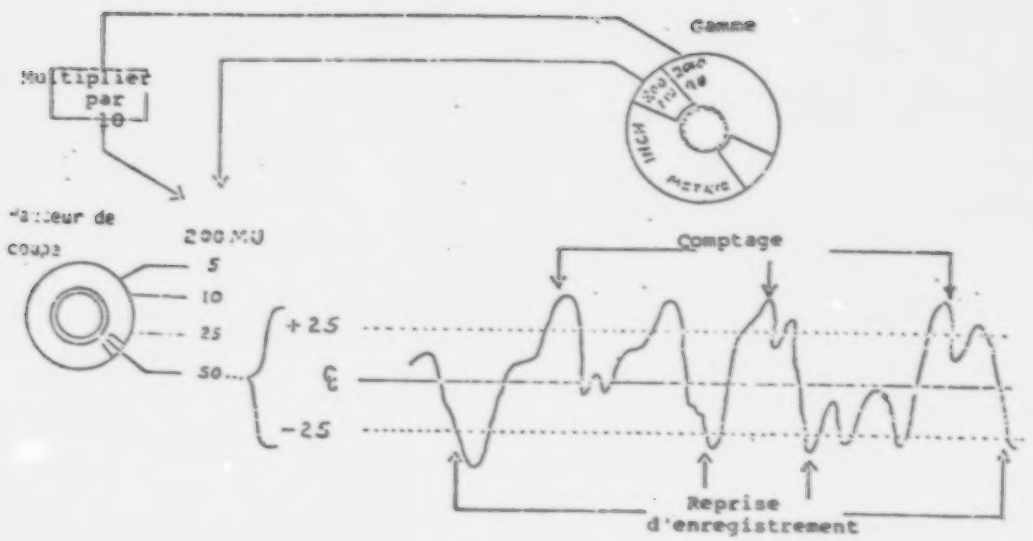
COMPTAGE DU NOMBRE DE PIC

FONCTIONNEMENT

Lorsque le commutateur est en position de comptage, le cadran numérique répond aux signaux transmis par le palpeur au fur et à mesure que celui-ci suit les irrégularités de la surface. Ses oscillations sont semblables à celles qui apparaissent sur le graphique de la figure D-1. Sur ce graphique, la ligne zéro représente le tracé général (profil nominal) de la surface de travail. Les pointillés supérieurs et inférieurs indiquent les seuils de comptage (par exemple, l'appareil est réglé sur 50 micropouces, la variation est de ± 25, de part et d'autre de la ligne zéro).

En variant le seuil de sensibilité, le compteur indiquera le nombre d'oscillations par pouce dont l'amplitude sera supérieure au seuil choisi et l'on obtiendra une représentation du profil de la surface examinée. Une oscillation d'amplitude maximale est composée généralement de plusieurs irrégularités telles qu'indiquées sur le graphique. L'appareil commence à enregistrer chaque fois que la courbe dépasse la limite inférieure de hauteur de coupe et enregistre un pic chaque fois qu'elle dépasse la limite supérieure. Aucun chiffre n'apparaît jusqu'à ce que le palpeur atteigne la limite inférieure suivante. Le compteur est alors prêt à indiquer un nouveau pic. Les autres irrégularités, ayant une amplitude inférieure à l'amplitude maximale, sont donc ignorées.

Le comptage est effectué au cours d'une période qui correspond à un déplacement d'un pouce du détecteur (V= 3.33 sec.). Ce total est affiché pendant environ trois secondes, après quoi le compteur revient automatiquement à zéro et commence à enregistrer le pouce suivant de déplacement du palpeur.



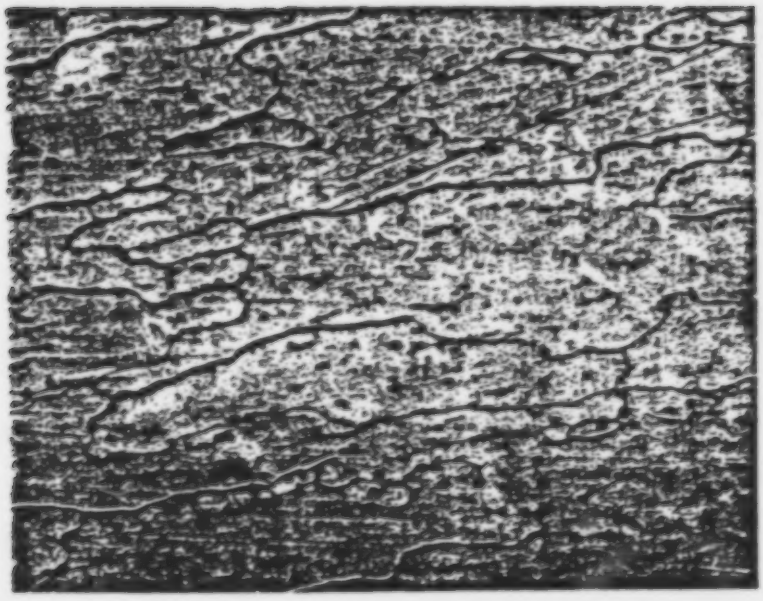
Ligne moyenne de rugosité (ligne zéro du compteur)

Figure D-1: Définition de la hauteur de coupe du nombre de pics.

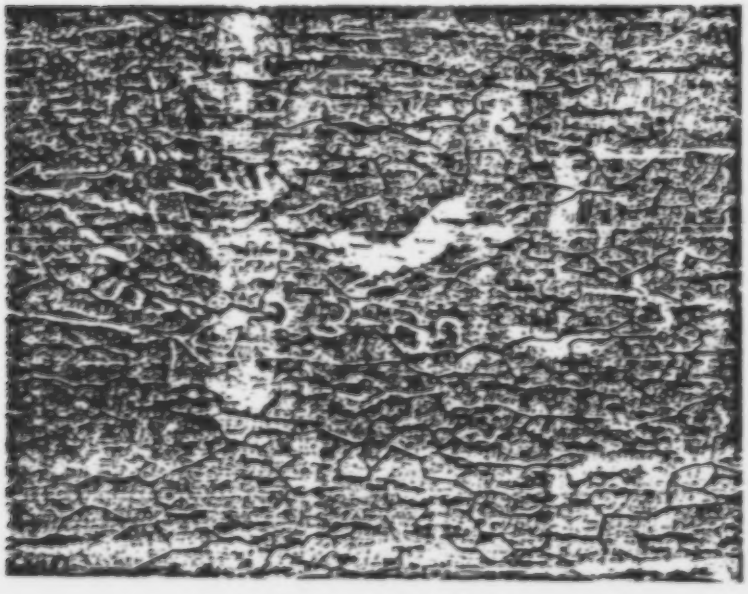
ANNEXE E: TYPES D'ACIER ÉTUDIÉS

#IDENTIFICATION UTILISE PAR NOS FIGURES	#BOBINE	#COULEE	COMPOSITION CHIMIQUE(%) C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Al	N_2 (ppm)	COMMENTAIRES
LSB-1	017-02-104	D-5444	.06	.33	.007	.012	.02	.06	.04	.02	.005	.002	.039	84	Laminé superficiellement - fini brillant (temp. de bob. 540°C)
LS-1	014-04-134	D-5563	.04	.28	.004	.007	.02	.02	.00	.00	.003	.014	.028	75	134 et 137-1: laminé superficiellement
LS-2	014-04-137-1	D-5563	.04	.28	.004	.007	.02	.02	.00	.00	.003	.014	.028	75	135 et 137-2: non laminé superficiellement
NLS-1	014-04-137-2	D-5563	.04	.28	.004	.007	.02	.02	.00	.00	.003	.014	.028	75	Temp. de bob. 550°C.
NLS-2	014-04-135	D-5563	.04	.28	.004	.007	.02	.02	.00	.00	.003	.014	.028	75	
LS-3	020-03-055	D-6000	.05	.28	.007	.009	.01	.06	.02	.01	.004	.002	.043	76	Laminé superficiellement (temp. de bob. 715°C)
LS-4	030-03-080	D-6145	.05	.31	.009	.009	.04	.07	.02	.01	.002	.000	.065	71	Laminé superficiellement (temp. de bob. 695°C)
VIT	#Vitex	------	.009	.36	.003	.014	.004	.009	.008	.007	.002	.006	.003	29	Effervescent décarburé
ET	#CV	------	.02	.45	.016	.010	.014	.03	.02	.03	.003	.000	.003	--	ENAMELLING IRON
LS5	014-04-150	D-5563	.04	.28	.004	.007	.02	.02	.00	.00	.003	.014	.028	75	Laminé superficiellement (temp. de bobinage 550°C)
NLS3	108-07-09	D-7644	.05	.35	.005	.007	.01	.01	.002	.001	.002	.000	.045	68	Non laminé superficiellement(temp de bobinage 550°C)

Annexe E (suite)



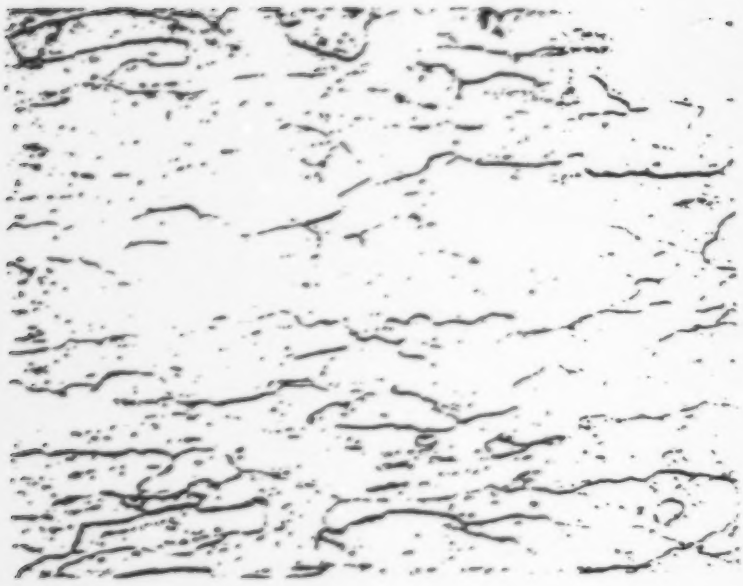
Bobine #014-04-134, bobinée à 540°C (500X)



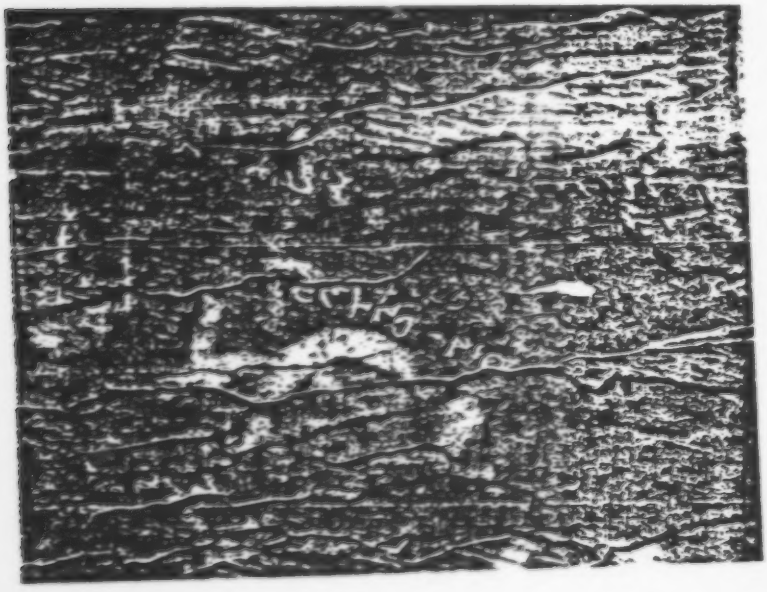
Bobine #030-03-080, bobinée à 695°C (500X)

Micrographies de la taille des carbures des tôles d'acier étudiées.

Annexe E (suite)



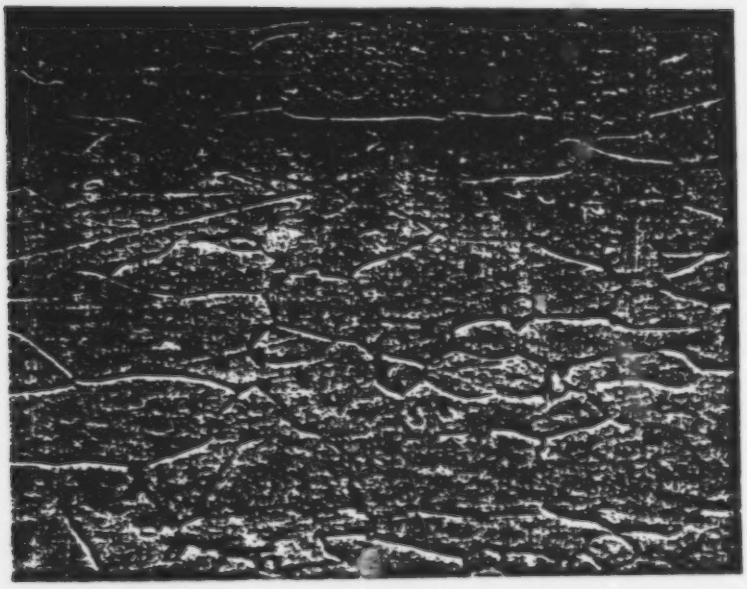
Bobine #014-04-137, bobinée à 540°C (500X)



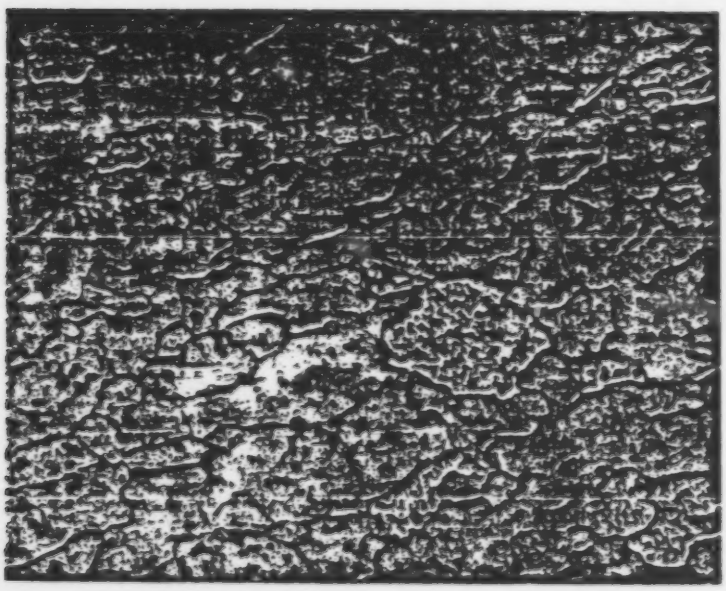
Bobine #014-04-135, bobinée à 540°C (500X)

Micrographies de la taille des carbures des tôles d'acier étudiées.

Annexe E (suite)



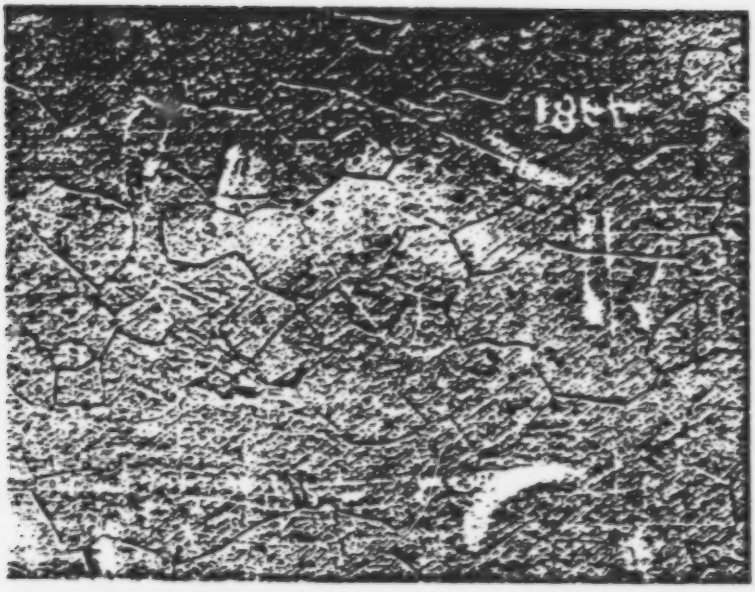
Bobine #020-02-055, bobinée à 715°C (500X)



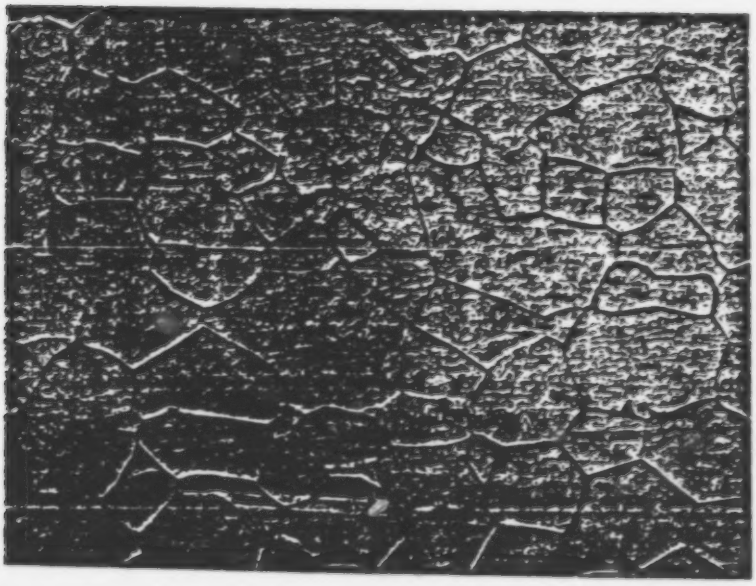
Bobine #017-02-104, bobinée à 540°C (500X)

Micrographies de la taille des carbures des tôles d'acier étudiées.

Annexe E (suite)



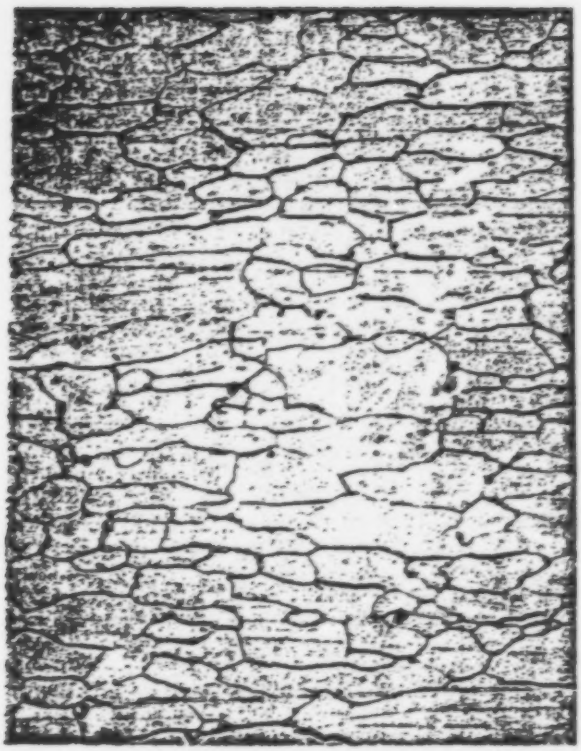
Acier effervescent décarburé (Vitex) (500X)



Acier à émaillage (enamelling iron) (500X)

Micrographies de la taille des carbures des tôles d'acier étudiées.

Annexe E (suite)



#108-7-9 Bobine à 540°C (500X)

Micrographies de la taille des carbures des tôles d'acier étudiées.

Annexe F

Qualité d'acier	Identification de la plaque		Dissolution acide g/m^2	Dépôt de nickel g/m^2	Epaisseur d'émail Microns	Adhérence	Esthétique	Lieu de traitement
Effervescent Décarburé	800807	2	77.50	1.61	225	10.0	8.5	S
		4	93.65	1.08	205	10.0	10.0	S
		6	41.00	1.40	195	7.5	10.0	S
		8	51.67	1.35	200	10.0	10.0	S
		10	23.68	1.08	230	5.0	10.0	S
		12	31.20	1.72	260	7.5	8.5	S
		14	9.15	0.75	200	2.5	10.0	S
		16	7.43	0.75	160	2.5	10.0	S
	810331 4	1	41.00	1.13	140-150	10.0	8.5	H
		2	"	"	135-140	10.0	"	H
		3	"	"	175-185	7.5	"	H
		4	"	"		-	"	H
		5	"	"	300-320	5.0	"	H
		6	"	"	150-155	10.0	"	H

Tableau F-1: Influence de la variation d'acier dissous et de dépôt de nickel sur les qualités d'émaillage de l'acier effervescent décarburé.

Qualité d'acier	Identification de la plaque		Dissolution acide g/m^2	Dépôt de nickel g/m^2	Epaisseur d'émail Micron	Adhérence	Esthétique	Lieu traitement
	801030	1	43.06	1.18	165	5.0	5.0	S
1006 calmé à		2	43.06	1.18	145	5.0	5.0	S
l'aluminium		3	43.06	1.18	125	10.0	10.0	S
grains pancakes		4	43.06	1.18	115	10.0	10.0	S
carbures fins		5	64.59	1.18	105	10.0	7.5	S
		6	64.59	1.18	130	10.0	7.5	S
(108-7-9)		7	64.59	1.18	135	10.0	10.0	S
		8	70.00	0.75	150	10.0	10.0	S
		9	86.00	1.13	155	10.0	2.5	S
		10	86.00	1.18	160	10.0	2.5	S
		11	86.00	0.86	180	5.0	2.5	S
		12	86.00	1.18	195	5.0	2.5	S
		13	43.06	0.65	240	2.5	5.0	S
		14	43.06	0.75	225	2.5	5.0	S
		15	107.6	0.75	185	7.5	2.5	S
		16	107.6	0.65	195	7.5	2.5	S
108-7-9	810331	9	33.00	1.08	85	6.5	7.5	S
(idem)		10	50.00	1.08	75	7.5	7.5	S
		11	14.00	1.08	100	2.5	7.5	S
		12	56.00	1.08	110	7.5	10.0	S
		13	33.00	1.08	110	10.0	10.0	S
		14	56.00	1.08	90	10.0	8.5	S
		15	14.00	1.08	95	6.5	10.0	S
		16	50.00	1.08	80	7.5	7.5	S
108-7-9	810331	7-29	28.00	1.08	120	2.5	7.5	S
(idem)		7-30	28.00	1.08	90	7.5	7.5	S
		7-31	37.00	1.08	85	8.5	7.5	S
		7-32	37.00	1.08	120	8.5	7.5	S
		7-33	65.00	1.08	95	6.5	7.5	S
		7-34	65.00	1.08	90	10.0	5.0	S

Tableau F-2: Influence de la variation d'acier dissous sur les qualités d'émaillage de la tôle 1006 calmé à l'aluminium.

Qualité d'acier	Identification de la plaque	Dissolution acide g/m^2	Dépôt de nickel g/m^2	Epaisseur d'émail Micron	Adhérence	Esthétique	Lieu traitement
	810429 -7-9- 1	37.67	1.29	140	8.5	6.5	H
	2	37.67	1.29	115-130	-	5.0	H
	3	37.67	1.29	135	7.5	5.0	H
(108-7-9)	4	37.67	1.29	-	-	-	-
	5	37.67	1.11	145	10.0	5.0	H
	6	37.67	1.11	160	10.0	7.5	H
	7	37.67	1.11	150-180	-	6.0	H
	8	37.67	1.11	-	-	-	-
	9	37.67	1.11	130	7.0	7.5	H
	10	37.67	1.11	130	10.0	7.5	H
	11	37.67	1.11	130-150	-	7.0	H
	12	37.67	1.11	-	-	-	-
	13	37.67	0.81	-	-	-	-
	14	37.67	0.81	150	10.0	6.5	H
	15	37.67	0.81	180	10.0	6.0	H
	16	37.67	0.81	130-150	-	7.5	H
	17	37.67	0.43	150-160	7.5	2.5	H
	18	37.67	0.43	150-190	-	-	H
	19	37.67	0.43	125	8.5	7.5	H
	20	37.67	0.43	-	-	-	-
	D4	96.90	1.13	170	7.5	5.0	H
	D6	96.90	1.13	170	8.5	5.0	H
	810331-7 15	37.67	0.07	80	10.0	6.5	S
108-7-9	16	37.67	0.07	110	5.0	6.5	S
	17	37.67	0.10	80	7.5	6.5	S
	18	37.67	0.10	70	7.5	6.5	S
	19	37.67	0.12	70	10.0	6.5	S
	20	37.67	0.12	95	2.5	6.5	S
	21	37.67	0.145	98	7.5	6.5	S
	22	37.67	0.145	95	2.5	6.5	S

Tableau F-3: Influence de la variation de nickel déposé sur les qualités d'émaillage de la tôle 1006 calmé à l'aluminium.

Qualité d'acier	Identification de la plaque		Dissolution acide g/m^2	Dépôt de nickel g/m^2	Epaisseur d'émail Micron	Adhérence	Esthétique	Lieu traitement
1006 calmé à l'aluminium grains pancakes carbures fins (108S7S9)	810318	1	37.67	1.08	115	10.0	6.5	S
		2	37.67	1.08	120	7.5	6.5	S
		3	37.67	1.08	95	10.0	6.5	S
		4	37.67	1.08	95	10.0	6.5	S
		5	37.67	1.08	90	10.0	6.5	S
		6	37.67	1.08	98	10.0	6.5	S
		7	37.67	1.08	70	10.0	6.5	S
		8	37.67	1.08	90	10.0	6.5	S
108-7-9 (idem)	810319	1	37.67	1.08	80	10.0	6.5	S
		2	37.67	1.08	100	10.0	6.5	S
		3	37.67	1.08	95	10.0	6.5	S
		4	37.67	1.08	95	10.0	6.5	S
		5	37.67	1.08	83	10.0	6.5	S
		6	37.67	1.08	78	10.0	6.5	S
		7	37.67	1.08	98	7.5	6.5	S
		8	37.67	1.08	95	10.0	6.5	S
		20	59.2	1.08	75	10.0	5.0	S
		21	59.2	1.08	75	10.0	7.5	S
		22	37.67	1.08	105	10.0	5.0	S
		23	37.67	1.08	80	10.0	7.5	S

Tableau F-4: Influence de l'épaisseur de l'émail déposé sur les qualités d'émaillage de la tôle 1006 calmé à l'aluminium.

Qualité d'acier	Identification de la plaque		Dissolution acide g/m^2	Dépôt de nickel g/m^2	Epaisseur d'émail Micron	Adhérence	Esthétique	Lieu traitement
	810320	1	43.06	1.18	105	10.0	7.0	S
(108-7-9)		2	43.06	1.18	100	5.0	7.0	S
(idem)		3	43.06	1.18	95	2.5	7.5	S
		4	43.06	1.18	85	5.0	8.5	S
		5	43.06	1.18	80	7.5	7.5	S
		6	43.06	1.18	90	7.5	5.0	S
		7	43.06	1.18	100	5.0	5.0	S
		8	43.06	1.18	90	10.0	7.5	S
		9	43.06	1.18	75	10.0	10.0	S
		10	43.06	1.18	105	7.5	7.5	S
		11	43.06	1.18	75	8.5	3.5	S
		12	43.06	1.18	90	10.0	5.0	S
		13	43.06	1.18	105	7.5	7.5	S
		14	43.06	1.18	110	6.5	7.5	S
		15	43.06	1.18	100	7.5	7.0	S
		16	43.06	1.18	85	6.5	5.0	S
		17	43.06	1.18	95	10.0	7.5	S
		18	43.06	1.18	85	10.0	5.0	S
	810331-7	1	37.67	1.18	115	7.5	6.5	H
108-7-9		2	37.67	1.18	120	10.0	6.5	H
(idem)		3	37.67	1.18	130	10.0	6.5	H
		4	37.67	1.18	130	7.5	10.0	H
		5	37.67	1.18	110	8.5	10.0	H
		6	37.67	1.18	100	7.5	5.0	H
		7	37.67	1.18	130	6.5	5.0	H
		8	37.67	1.18	145	10.0	6.5	H
		9	37.67	1.18	125	7.5	6.5	H
		10	37.67	1.18	140	7.5	7.5	H
		11	37.67	1.18	125	10.0	7.5	H
		12	37.67	1.18	180	7.5	7.0	H
		13	37.67	1.18	125	10.0	7.0	H
		14	37.67	1.18	130	8.5	7.0	H
		25	37.67	1.18	125	8.5	5.0	H
		26	37.67	1.18	125	7.5	5.0	H
		27	37.67	1.18	130	7.5	5.0	H
		28	37.67	1.18	125	7.5	5.0	H

Tableau F-5: Comparaison entre l'émail de la tôle traitée chimiquement chez Hupp Canada et celles traitées dans nos bains.

ANNEXE G

DETAILS CONCERNANT L'EVALUATION QUALITATIVE DE L'ADHERENCE ET DE L'ESTHETIQUE DE L'EMAIL

1. L'ADHERENCE

L'émail comporte différentes parties qui peuvent indépendamment l'une de l'autre bien résister à la déformation de l'acier. Ces phases sont représentées à la figure 3.1 et on y schématise leur juxtaposition. Il est important de faire remarquer que les divisions nettes qui sont indiquées sont imaginaires puisqu'en réalité la diffusion des composés dans l'émail produit un gradient de concentration plus ou moins important.

On peut remarquer que lors des tests d'adhérence, il arrive que ce soit l'émail de finition qui adhère plus ou moins à l'émail de base et que justement l'émail de base soit très adhérent à l'acier. Ce type de faute d'adhésion n'est que peu influent sur l'évaluation de l'adhérence puisque la valeur relative donnée est le pourcentage de la surface d'acier directement accessible sur l'empreinte laissée par l'impact.

Il serait intéressant de déterminer une définition d'adhérence qui dépendrait aussi de ce pourcentage d'émail de finition adhérent à l'interface (émail + NiO + FeO) non métallique.

2. L'ESTHÉTIQUE

L'évaluation de l'esthétique est une mesure comparative entre l'apparence de l'émail sur l'acier décarburé et l'émail à évaluer.

On a aussi évaluer l'esthétique en fonction du nombre et de la dimension des pores de la porosité résiduelle. Ceux-ci sont mesurés sur les macrophotographies prises sur l'Ultraphot.

ANNEXE G (suite)

TEST D'ADHERENCE

La méthode consiste à laisser tomber un poids de 5 lbs, d'une hauteur prédéterminée, sur la tôle émaillée afin de la déformer. L'impact produit est d'environ 45 lbs et l'émail adhérent à l'acier après cette déformation est significatif pour indiquer la qualité du lien émail-acier du composite.

On peut voir à la figure G-1, l'état de l'émail que l'on caractérise comme mauvais (2.5), moyen (5.0), bon (7.5) et excellent (10.0) pour l'adhérence. Conventionnellement, ceux-ci correspondent au pourcentage de surface de l'empreinte où l'acier n'est pas mis à nu.

Le schéma de l'appareil utilisé pour produire l'impact est montré à la figure G-2.

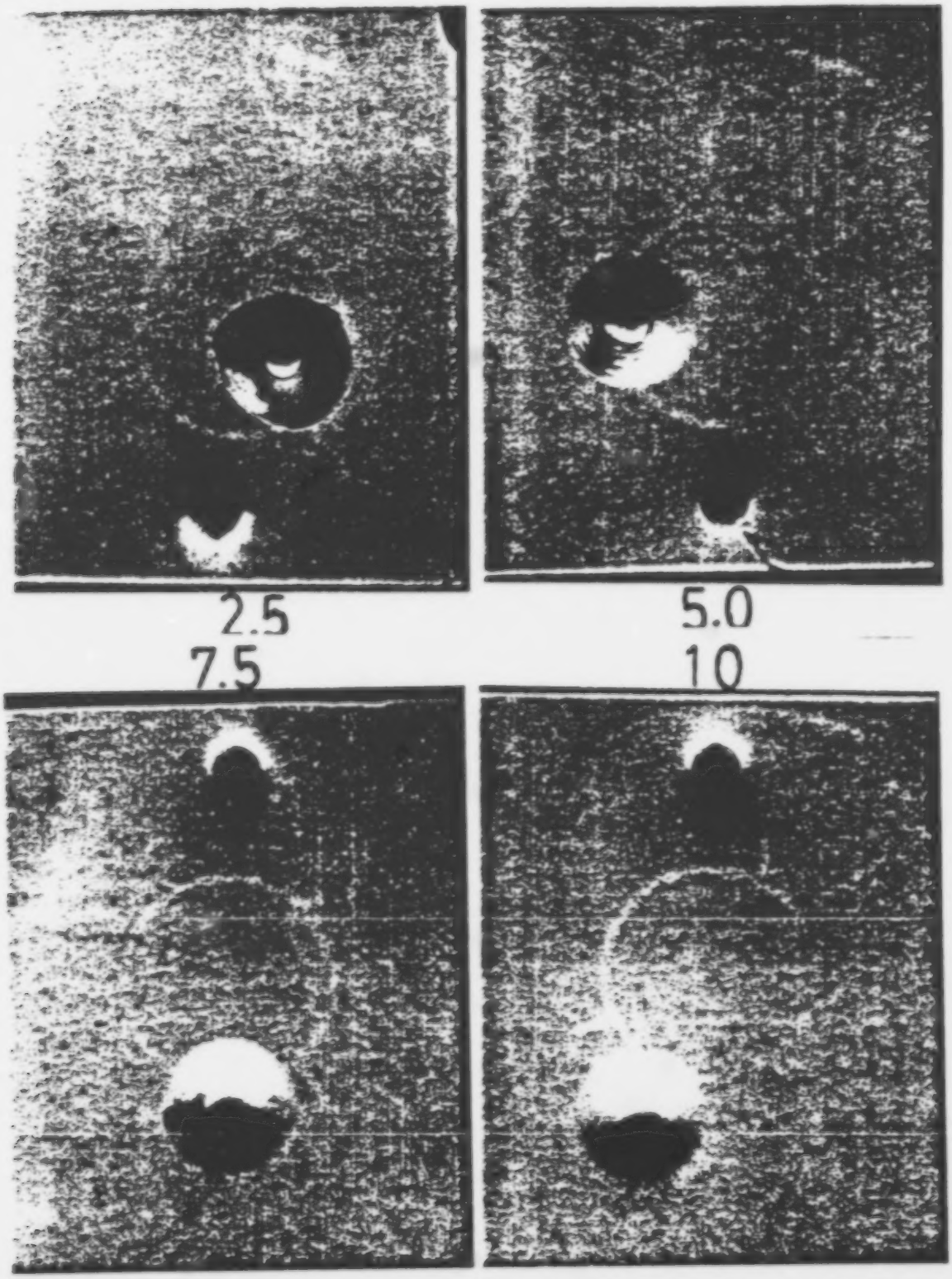


Figure G-1 - Référence utilisée pour caractériser l'adhérence de l'émail

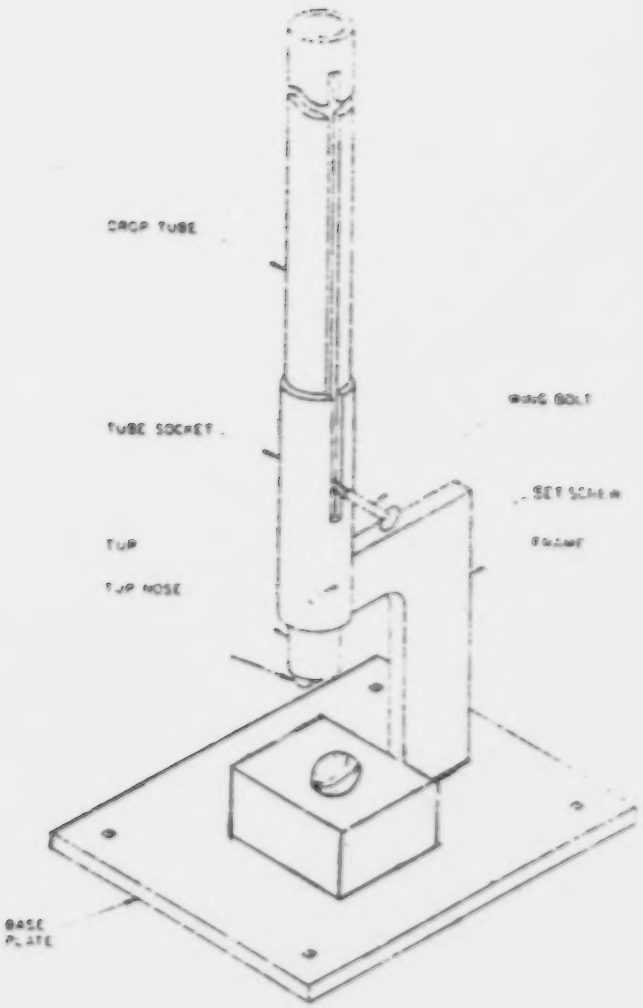


Figure G-2 - Appareil utilisé pour produire l'impact nécessaire au test d'adhérence.

ANNEXE G (suite)

DÉFINITION DES PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'ESTHÉTIQUE DE L'ÉMAIL

MÉTHODE A CONTRE-JOUR

On illumine la surface par une source rasante afin que l'ombrage produit par les défauts puisse permettre de les détecter. Cette méthode nous montre l'apparence visuelle de l'émail et la morphologie de celle-ci. Cette méthode permet d'émettre un jugement comparatif de l'apparence de l'émail.

On a photographié les tôles par cette même technique d'illumination grâce aux appareils Canon 35 mm avec lentille "macro" et le macrophotographe MP-4 de Polaroid (figure G-3). On obtient des photographies telles que celles de l'annexe K.

MICROPOROSITE DE L'ÉMAIL

L'utilisation du métallographe Ultraphot avec attachement macroscopique, à un grossissement de 6.5 ou de 10, nous a permis de mieux évaluer la dimension et le type des pores à la surface de la tôle émaillée. On peut comparer la distribution de la dimension des micropores de l'émail qui se situe à la limite de détection visuelle mais qui influe sur l'évaluation visuelle à contre-jour décrite précédemment.

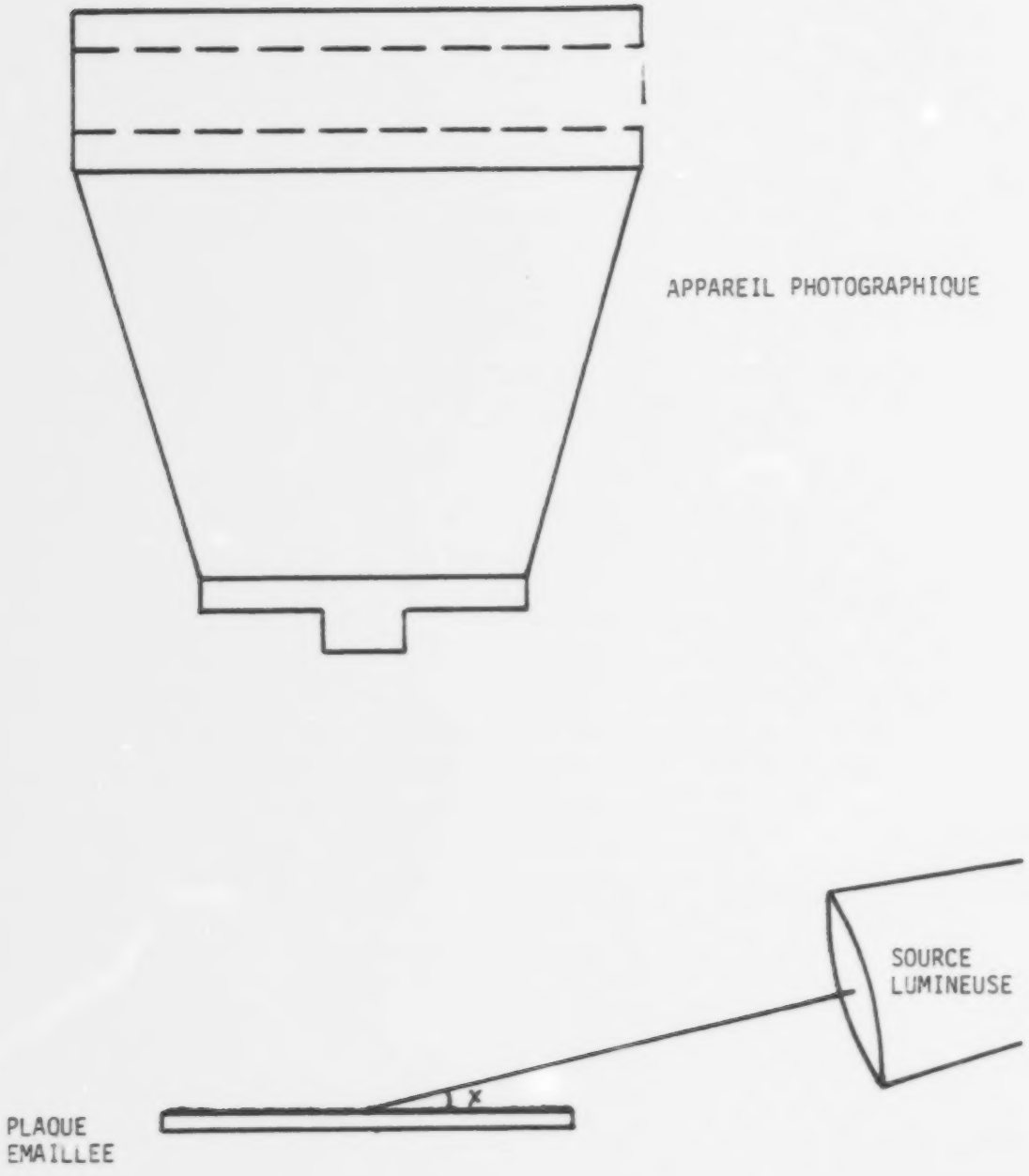


Figure G-3 - Montage pour photographier à contre-jour la tôle émaillée avec une illumination rasante.

ANNEXE H

PARAMÈTRE DE PRÉPARATION POUR LA TÔLE GRENAILLÉE

On a réalisé une rugosité mécanique supérieure de la tôle 1006 calmé à l'aluminium par la technique de grenaillage. On a aussi obtenu différentes rugosités en modifiant la pression du gaz porteur (air) et en gardant la dimension des particules de silice constante (60-100 mesh).

TABLEAU H-I Influence de la pression d'air de projection des particules de silice sur la rugosité de surface de la tôle grenaillée

Pression	Rugosité		
lb/po^2	# pic/cm	# pic/po	AA
0	55	140	45
60	73	105	85
70	73-78	185-200	95-110
80	78	200	100-110
101	78	200	120
110	77-78	195-200	130

Les résultats d'émaillage sont présentés au Tableau H-2 et on peut voir l'apparence d'une des tôles traitées à 110 lb/po^2, figure 3.19.

ANNEXE H (suite)

TABLEAU H-2 Influence de grenailles sur les qualités d'émaillage de l'acier 1006 calmé à l'aluminium

Qualité d'acier	Identif. plaque	Grenail. lb/po^2	Dépôt nickel g/m^2	Épais. émail (µm)	Adhérence	Esthét.	Lieu du traitem.
1006	A-801111S-2	110	0.85	120	10.0	10.0	S
Grains	" -3	110	0.85	125	10.0	10.0	S
Pancakes	" -4	110	0.85	140	10.0	10.0	S
Carbures fins 14-04-134	" -5	110	0.85	125	10.0	10.0	S

La microporosité de l'émail est comparable à l'acier décarburé. Toutefois, les fortes déformations de la pièce après le grenaillage éliminent cette technique pour l'émaillage des tôles minces. Il est intéressant de remarquer qu'un simple traitement de surface puisse suffire à rendre l'acier 1006 émaillable par la méthode Direct-on.

ANNEXE I

DETAILS CONCERNANT LES METHODES D'EMAILLAGE

1. DIRECT-ON HUMIDE

Les tôles d'acier sont nettoyées et préparées telles que décrites à l'annexe C. La suspension d'émail est déposée par projection. La projection est la méthode de choix lorsque l'émail doit être déposé sur un seul des deux côtés de la tôle alors que l'immersion est préférée pour le revêtement des deux côtés.

Après déposition, la suspension est séchée dans un four à forte convexion à une température de 120°C. A la fin de cette étape, on procédera à la cuisson de la pièce. Les émaux utilisés sont, pour la première partie de ce rapport, l'émail H-155 de Ferro Corporation alors que pour la deuxième partie, c'est l'émail CM-3360 de Chicago Vitrious.

2. DIRECT-ON À SEC

La méthode de préparation de la tôle d'acier est identique à celle décrite pour la méthode Direct-on humide. Cette méthode ne diffère de la première que par le fait que le support de l'émail n'est plus l'eau mais l'air et la répulsion des particules d'émail chargées électrostatiquement. Le traitement chimique préalable est le même alors que l'on cuira directement la pièce émaillée puisqu'elle ne nécessite pas de séchage.

Le principe de la déposition électrostatique est le suivant: les particules d'assez faibles dimensions peuvent être chargées et elles seront attirées sur une tôle de charge opposée. En maintenant la température et l'humidité à des taux constants, on peut produire une déposition d'émail assez uniforme.

L'émail utilisé dans cette section est le CM-119-PC de Chicago Vitrious et les conditions étaient une température et une humidité de 21°C (70°F) et 40% respectivement.

3. METHODE B_7

La différence entre cette méthode et les méthodes conventionnelles en deux couches projetées est qu'elle ne nécessite pas d'attaque acide ou de dépôt de nickel avant le dépôt de l'émail de base. L'émail de base utilisé par cette méthode produit l'attaque de l'acier nécessaire pour créer une bonne adhérence entre l'émail et l'acier. De plus, la composition de l'acier n'est pas supposée jouer de rôle sur la qualité de l'émaillage obtenue.

Le principal désavantage de cette méthode est qu'elle nécessite, tout comme les méthodes conventionnelles en deux couches, deux cuissons différentes. Les émaux utilisés dans cette section sont le CM-3347 "ground coat" et le CM-3360 "cover coat" produit par Chicago Vitrious.

4. METHODE UNI-PROCESS

Cette méthode est celle qui semble la plus intéressante car elle ne nécessite pas de décapage acide, ni de nickelage tout comme la méthode B_7, mais en plus, les deux couches qui y sont déposées électrostatiquement ne demandent qu'une seule cuisson. De plus, la composition de l'acier ne devrait pas produire de variantes importantes sur les qualités de la tôle émaillée.

Les émaux utilisés dans cette section sont le CM-115-PC "ground coat" et le CM-119-PC "Cover coat" de Chicago Vitrious.

ANNEXE J

DÉTAILS CONCERNANT L'APPLICATION DE CES ÉMAUX

A - MÉTHODE DIRECT-ON HUMIDE

1) Nettoyage alcalin, acide et nickelage (annexe C).

2) Déposition de la suspension d'émail:

- immersion (pour tôle nécessitant les deux côté émaillés);
- projection.

Les caractéristiques de la suspension à projeter doivent être maintenues à:

- densité : 1.73 à 1.75
- consistance de l'émail : 95 à 105 g/m^2 émail retenu
- dimension des particules: 2 à 2.5 g par 50 ml d'émail retenu sur un tamis de 200 mesh.

3) Le dépôt est séché par convexion d'air chauffé à 120°C pour une période de 2 à 5 minutes.

4) La pièce est alors cuite à la température fixée suivant le cycle de cuisson représenté à la figure 3.2.

B - METHODE DIRECT-ON ELECTROSTATIQUE (À SEC)

1) Nettoyage alcalin, acide et nickelage (annexe C).

2) Déposition électrostatique de l'émail:

- humidité : 40-60%
- température : ≈ 68-75°F
- consistance : 95-105 g/pi^2 émail retenu à la surface de l'acier
- dimension des particules: inférieure à celles spécifiées à la méthode humide.

3) Puis on cuit la pièce à la température de 1480°F en suivant le cycle de cuisson représenté à la figure 3.2.

ANNEXE J (suite)

C - MÉTHODE B_7

1) Nettoyage alcalin seulement.

2) On projette la suspension d'émail de base.
(N.B.- On ne connaît pas les caractéristiques de l'émail utilisé).

3) On assèche le dépôt à 120°C.

4) On cuit l'émail de base à 1450°F tel que représenté à la figure 3.2.

5) On applique la couche d'émail de finition.

6) On assèche celle-ci à 120°C.

7) Cuisson de la couche de finition à 1480°F telle que représentée à la figure 3.2.

D - MÉTHODE UNI-PROCESS

1) Nettoyage alcalin seulement.

2) Déposition électrostatique de l'émail de base (MPC).

3) Déposition électrostatique de l'émail de finition.

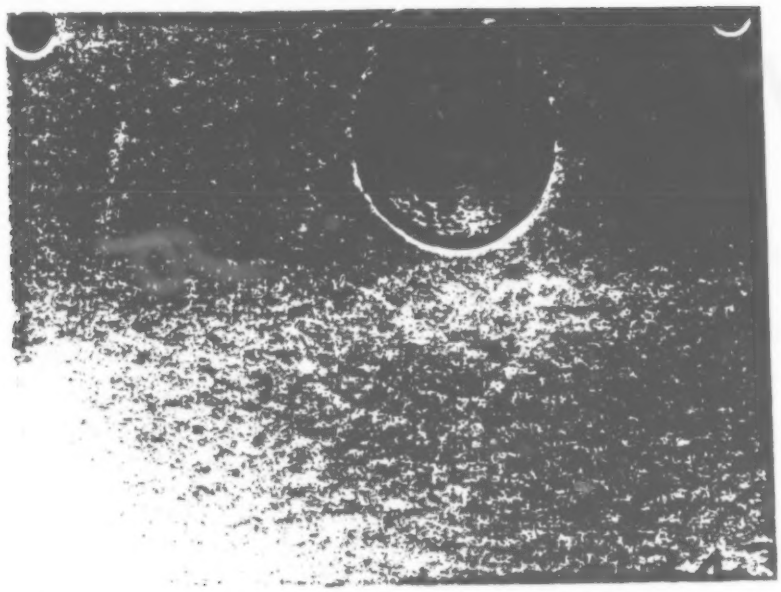
4) Cuisson de celle-ci à 1480°F suivant le cycle de cuisson représenté à la figure 3.2.

(N.B. - Caractéristiques de déposition sont les mêmes que pour le Direct-on électrostatique (humidité, température).

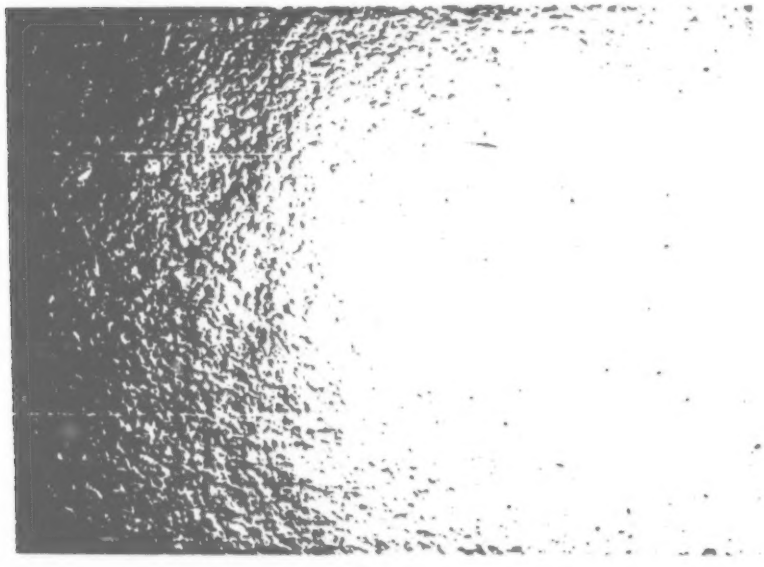
Pression d'air = 2 à 3 lbs/po^2.

ANNEXE K

- Méthode d'émaillage: B_7
- Acier 1006 calmé à l'aluminium (bob. 540°C).



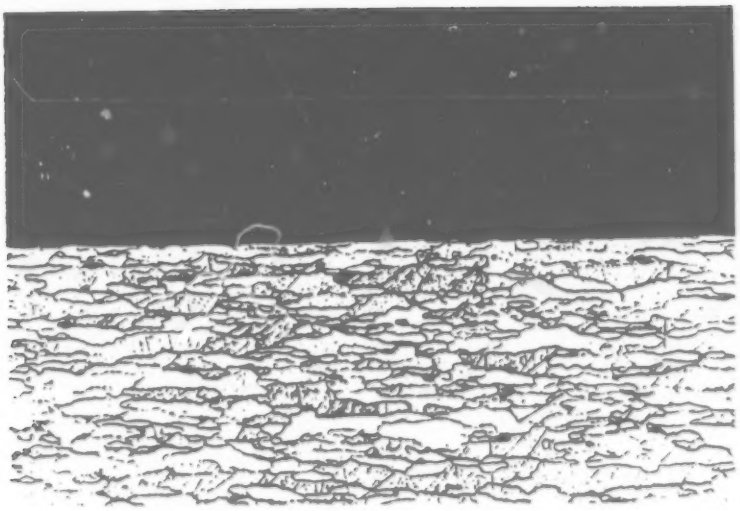
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

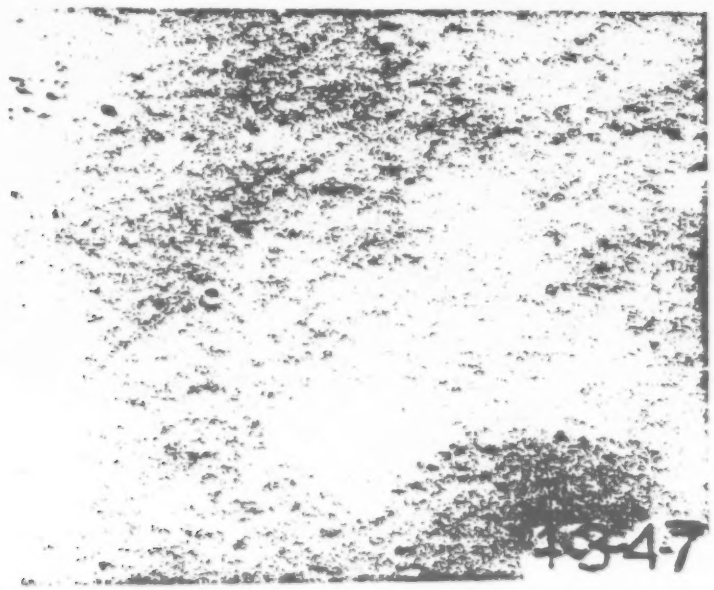
ANNEXE K (suite)



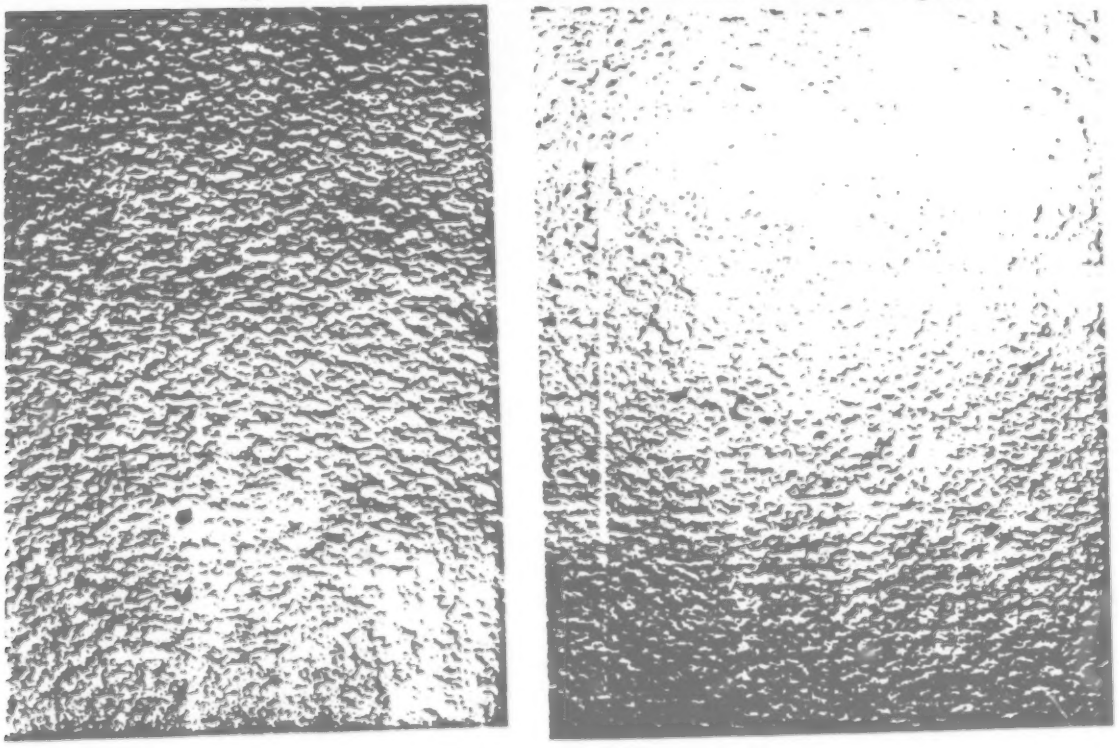
C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Uni-Process "b"
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 540°C)



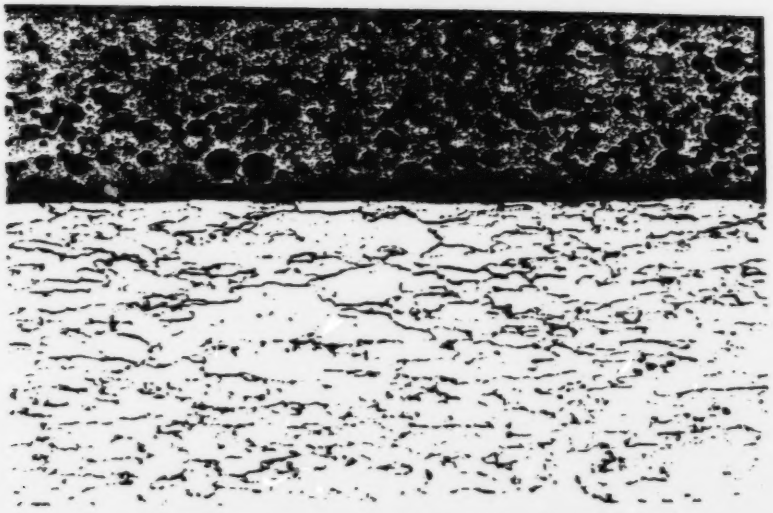
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



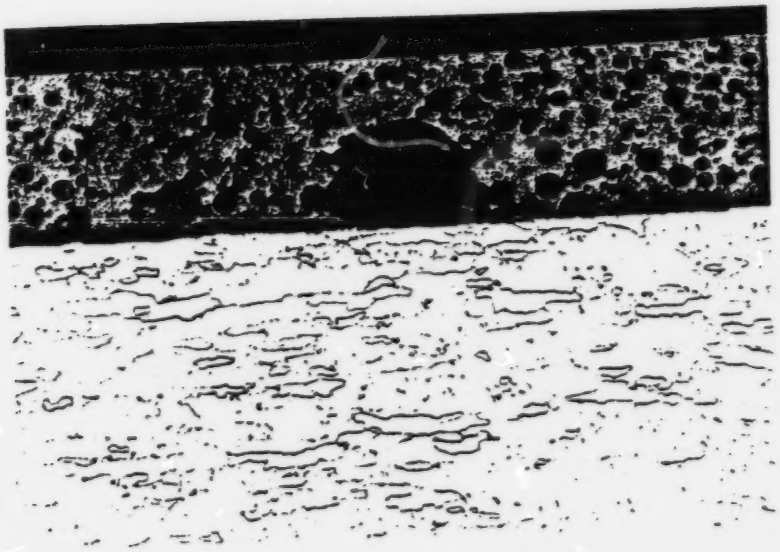
B- Microporosité de l'émail (6.5 X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

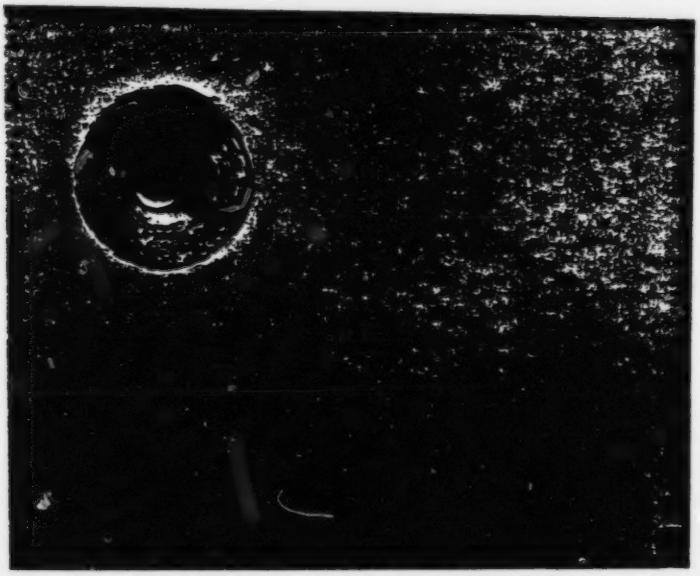


C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

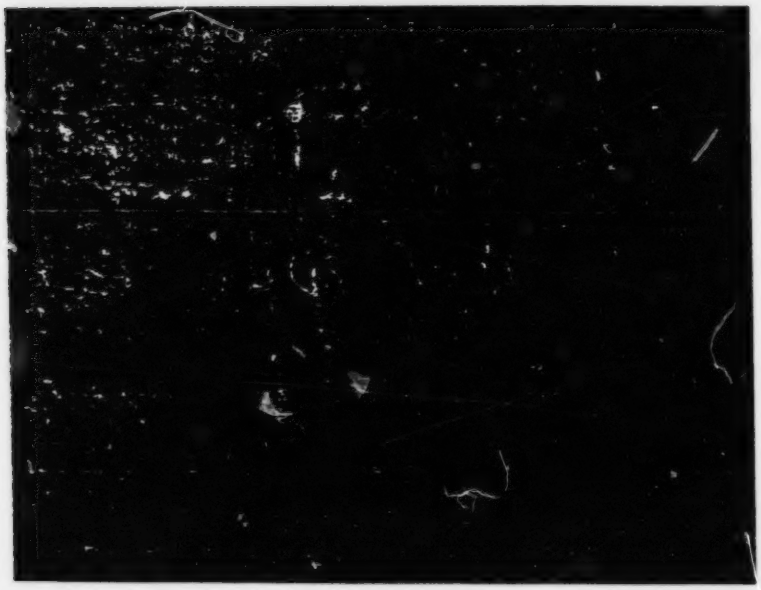


ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Uni-Process "a"
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 540°C)



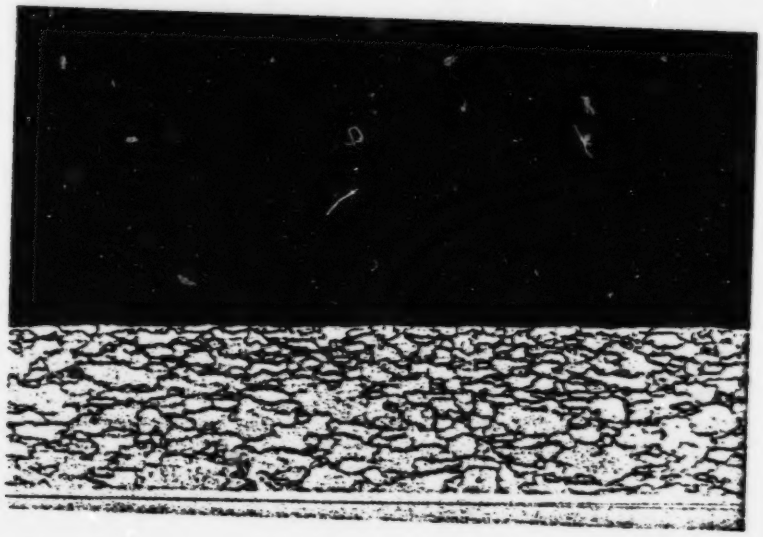
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

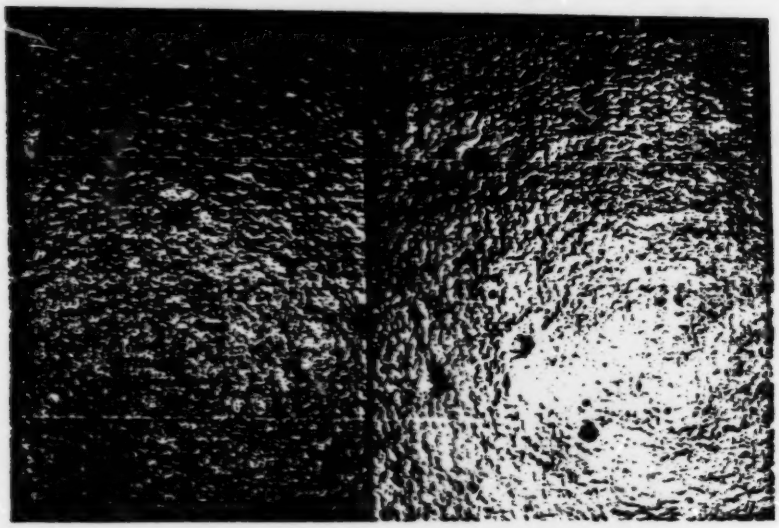


C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Direct-on electrostatique
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 540°C)

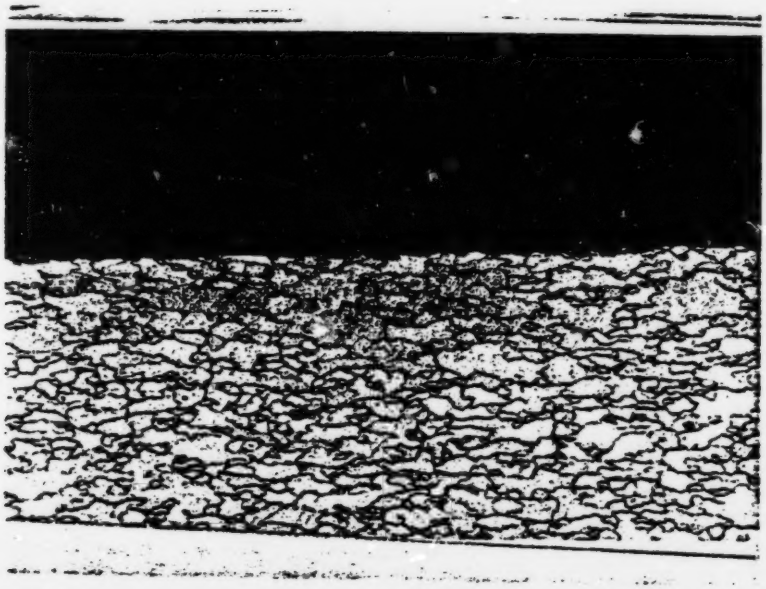
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

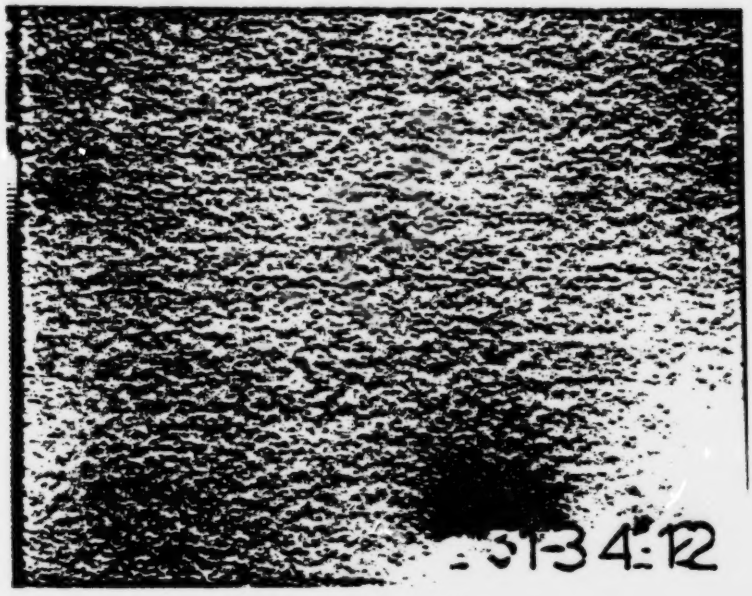
ANNEXE K (suite)



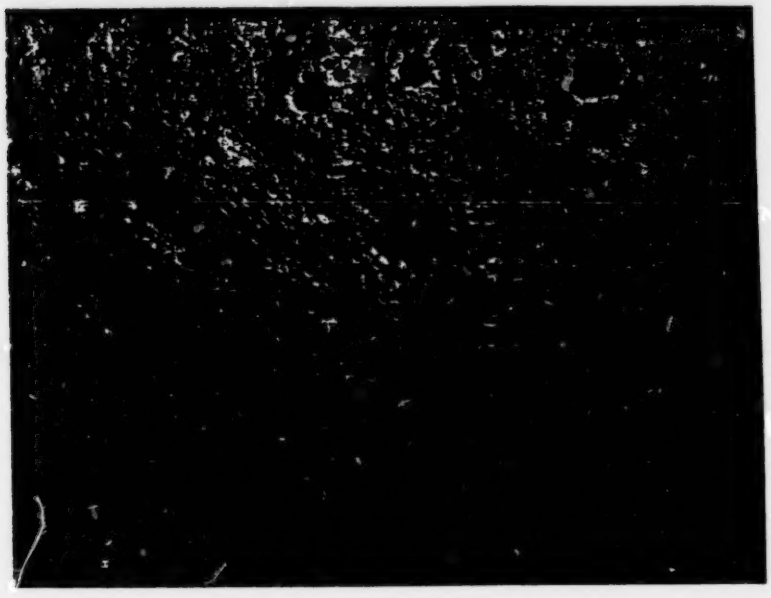
C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Direct-on humide
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 540°C)



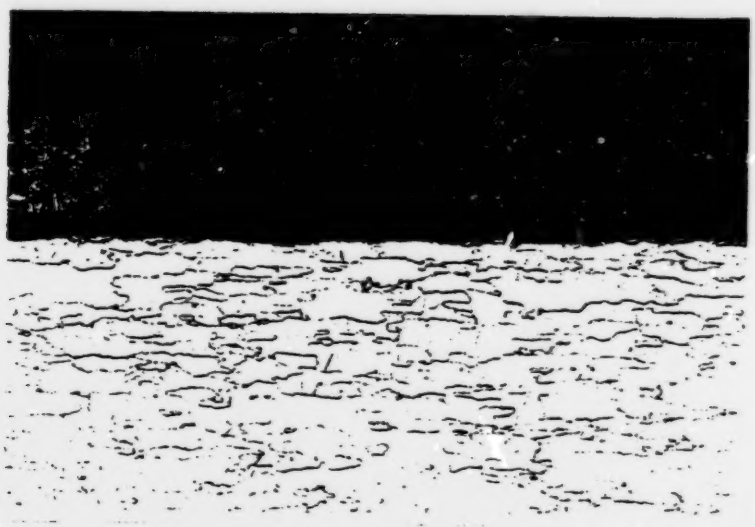
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

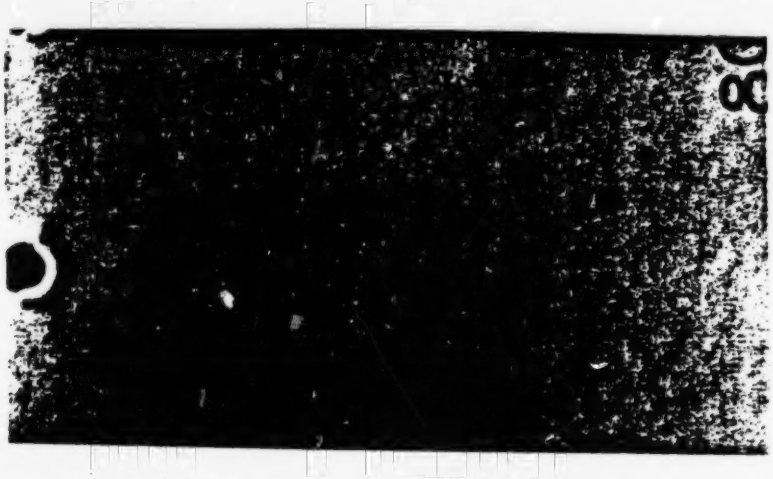
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

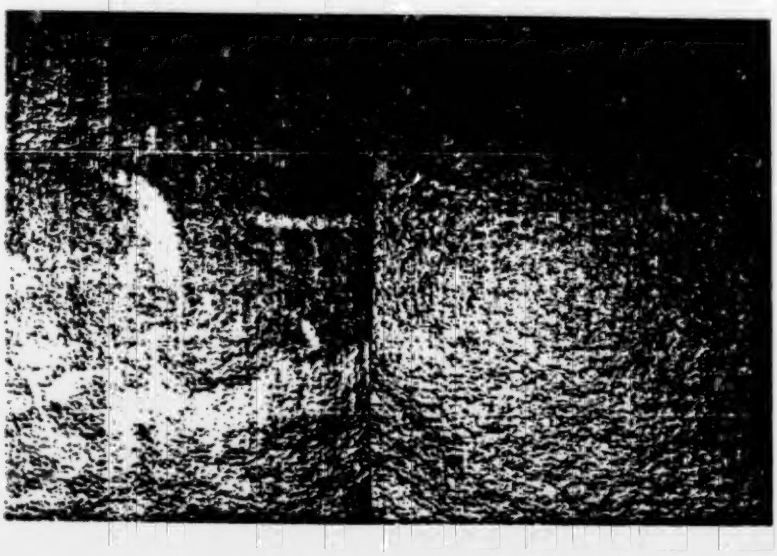


C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: B_7
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 695°C)

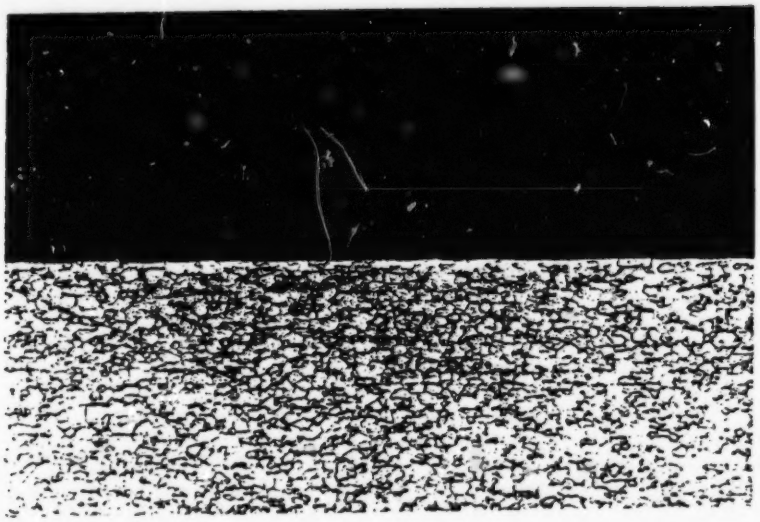


A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



B- Microporosité de l'émail (6.5X)
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

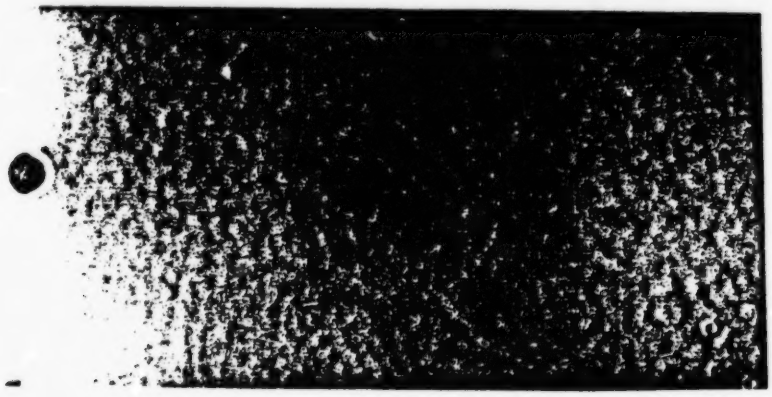
ANNEXE K (suite)



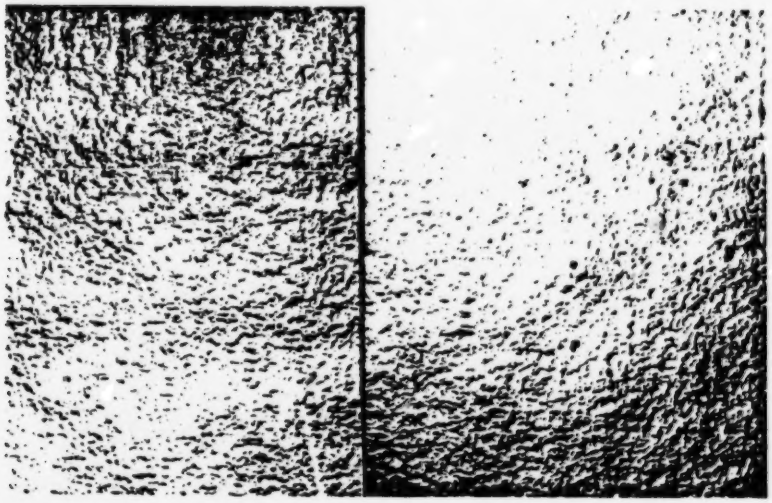
C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90^0 de la pièce.

ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Uni-Process "b"
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 695°C)

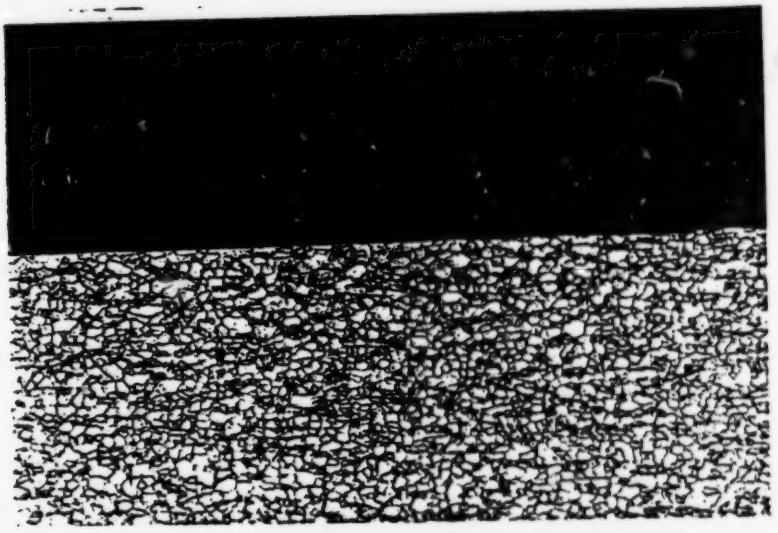


A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour

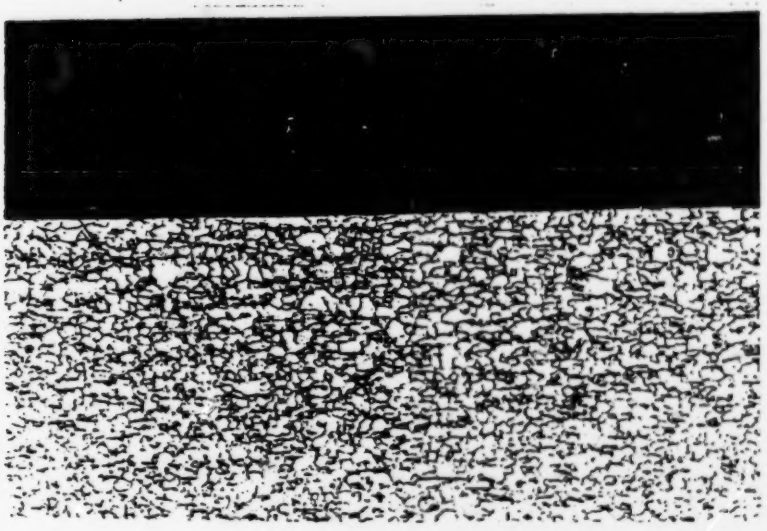


B- Microporosité de l'émail (6.5X)
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

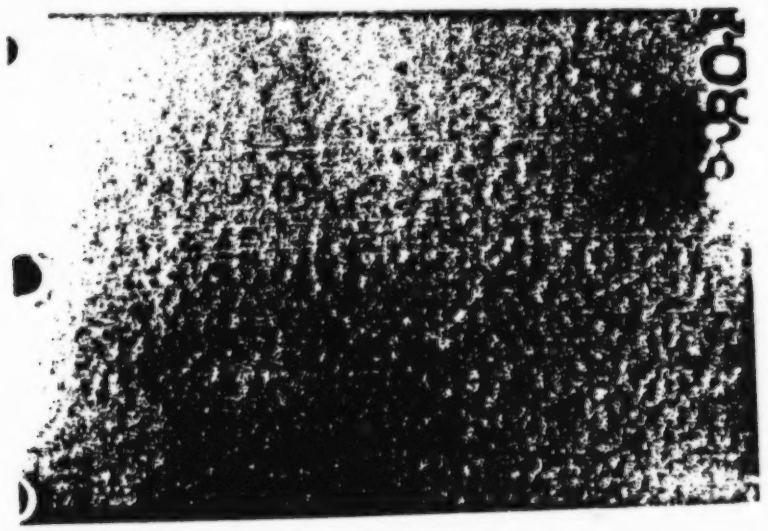


C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

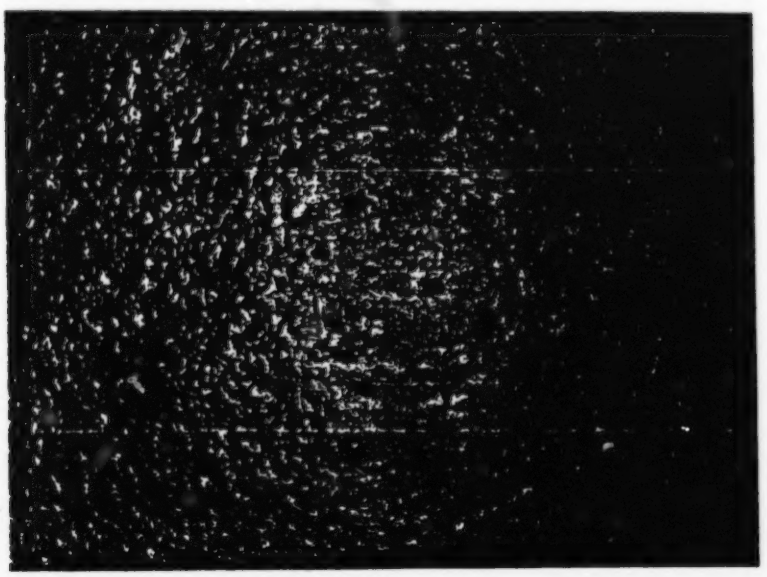


ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Uni-Process "a"
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 695°C)



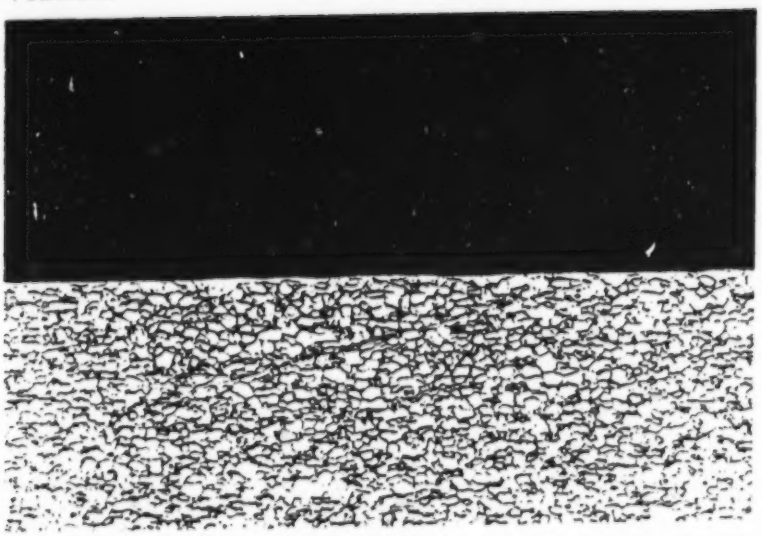
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



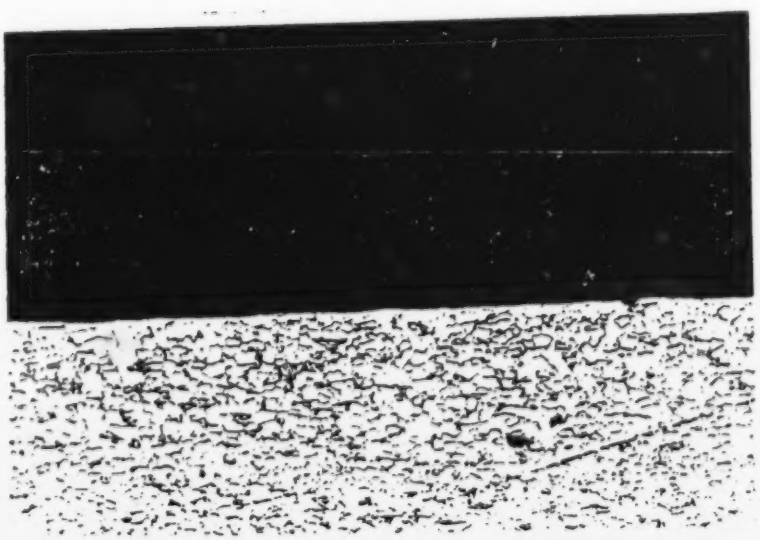
B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

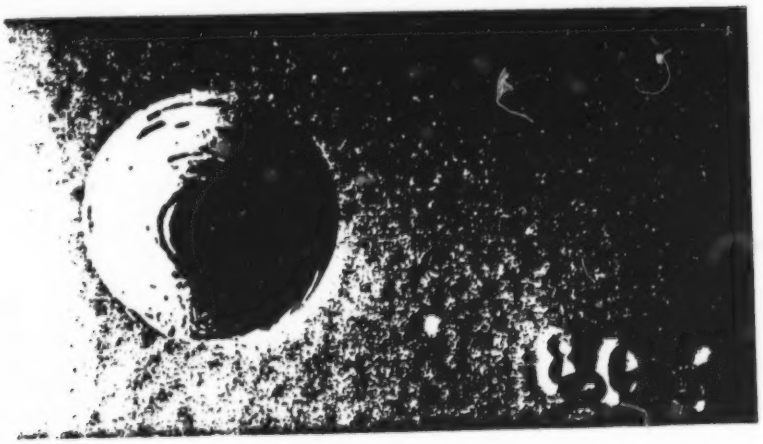
ANNEXE K (suite)



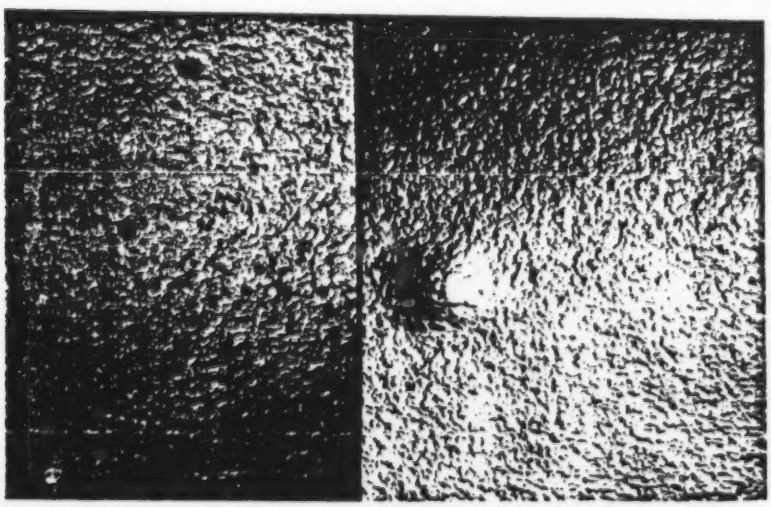
C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.



ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: Direct-on electrostatique
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 695°C)

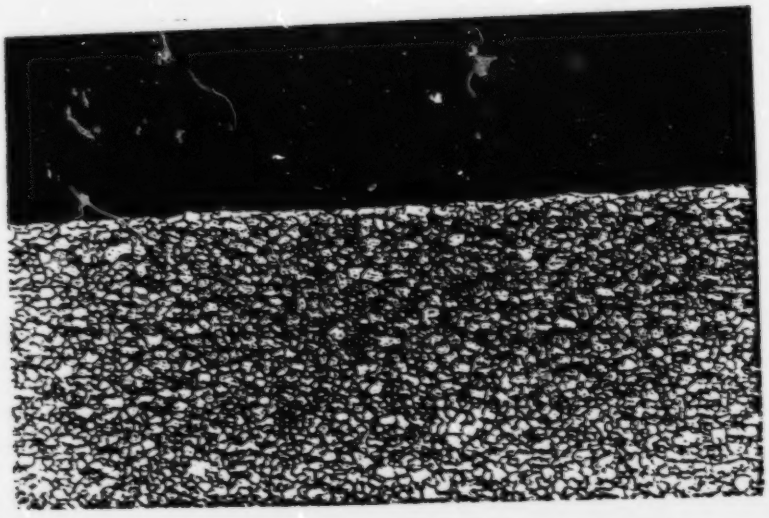


A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.

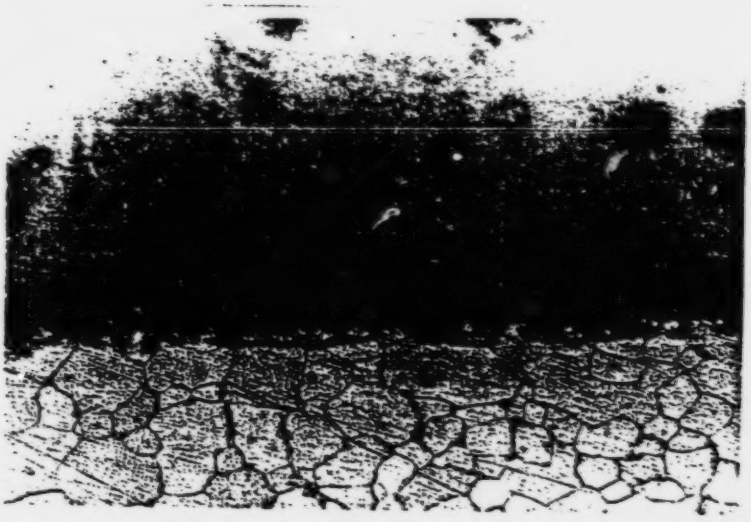


B- Microporosité de l'émail (6.5X)
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

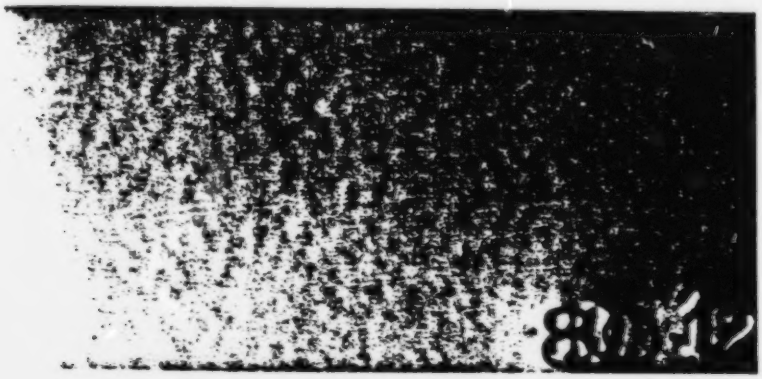


C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.



ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Direct-on humide
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 695°C)

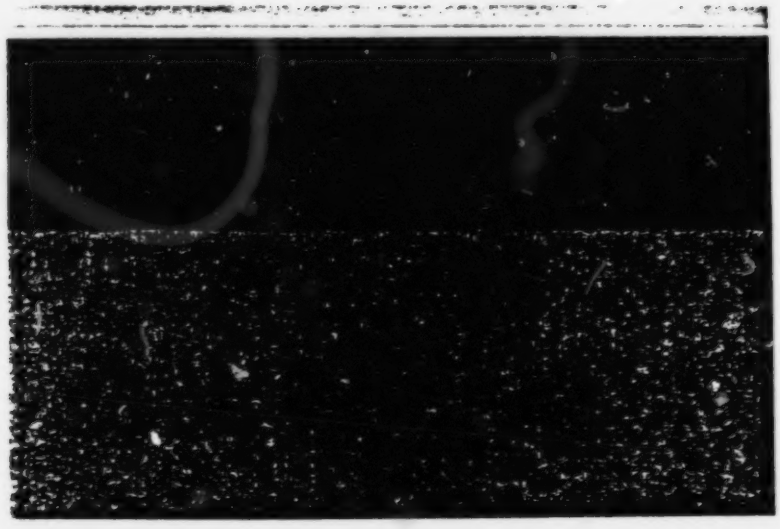


A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.

B- Microporosité de l'émail (6.5X)

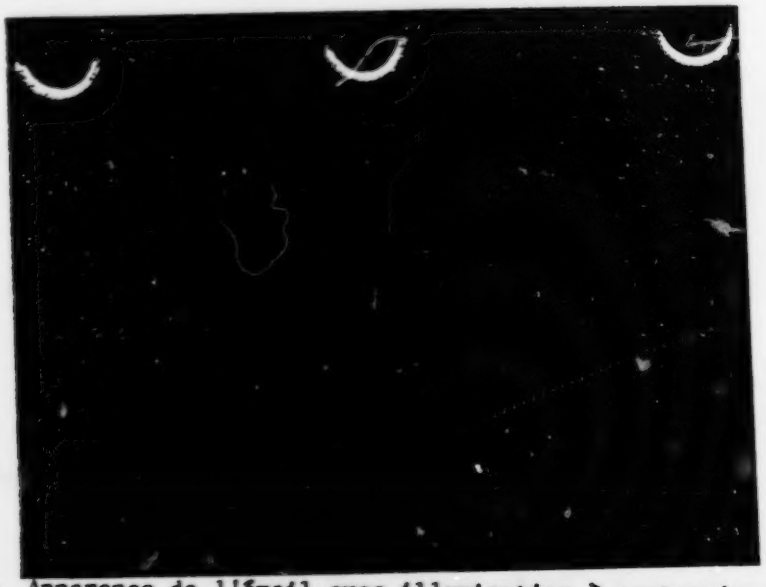
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)



C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: B_7
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 715°C)

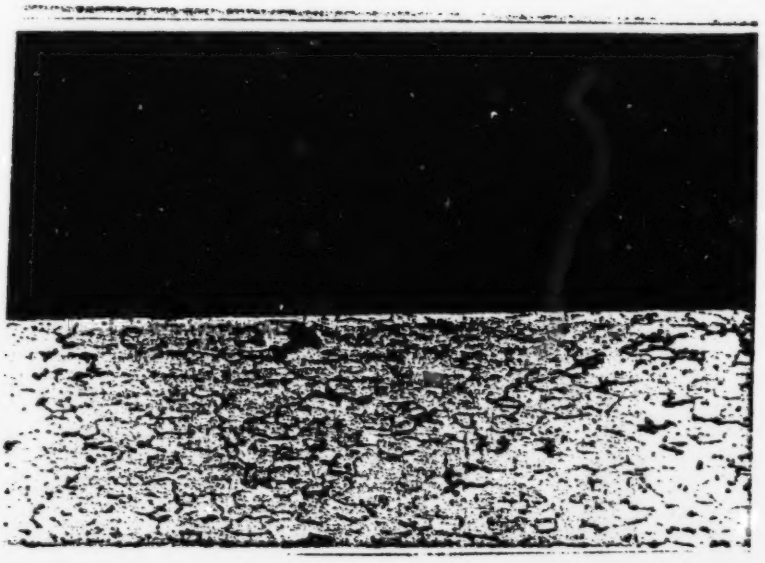


A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.

B- Microporosité de l'émail (6.5X)

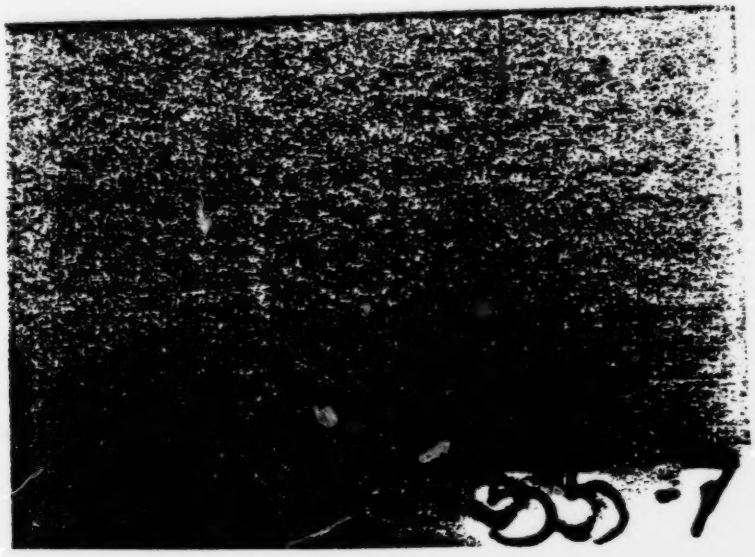
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

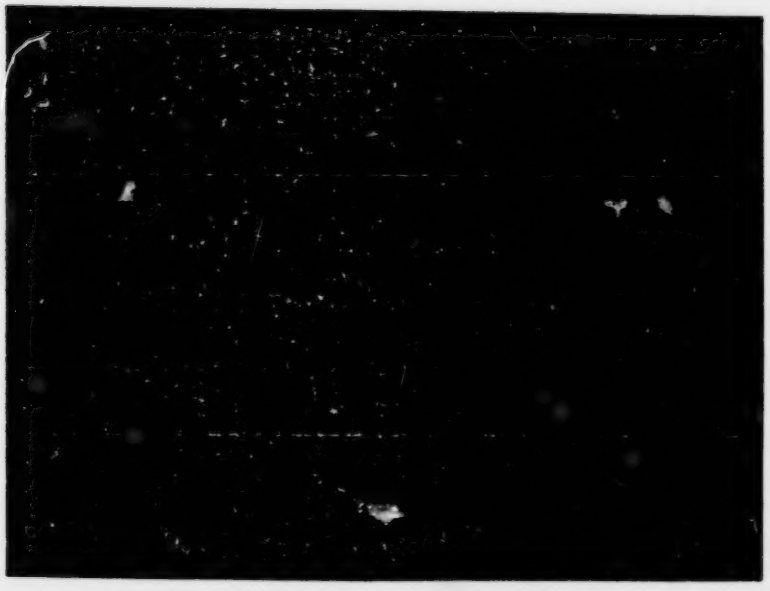


C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: Uni-Process "b"
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 715°C)



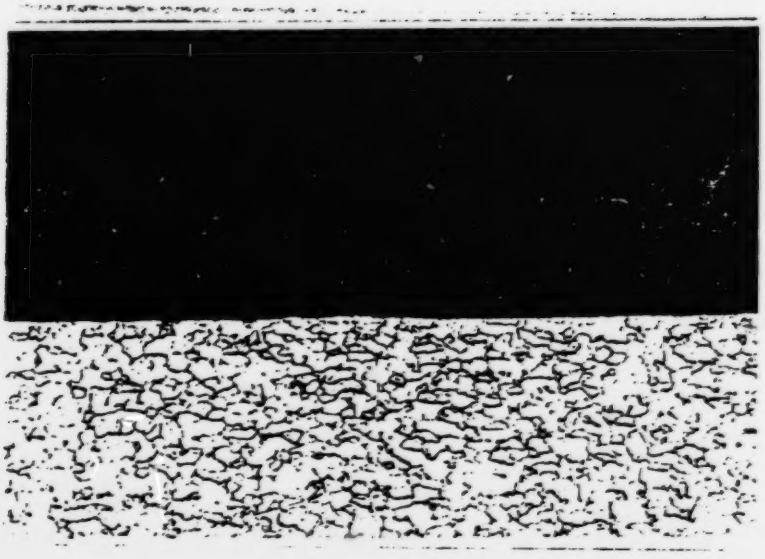
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

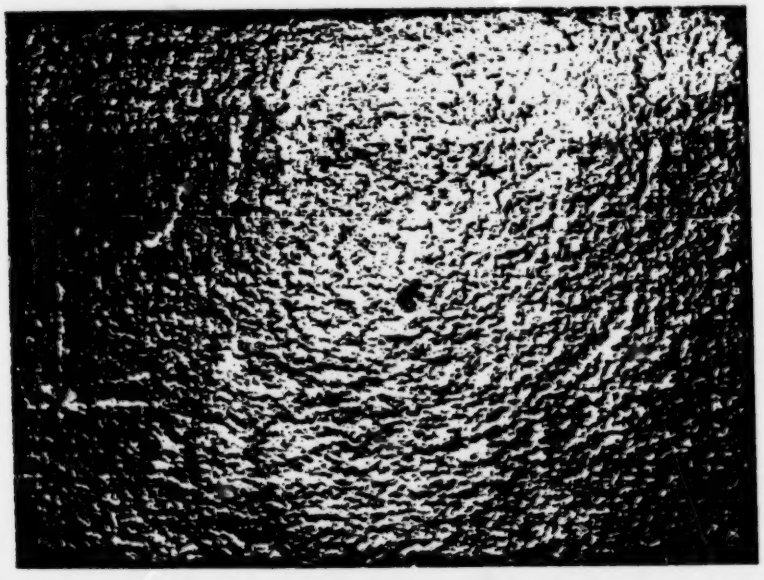


C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90^0 de la pièce.

ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Uni-Process "a"
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 715°C)

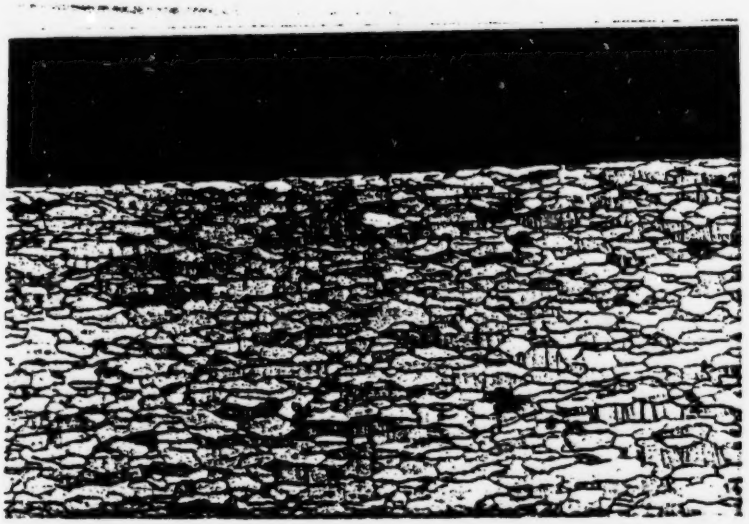
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

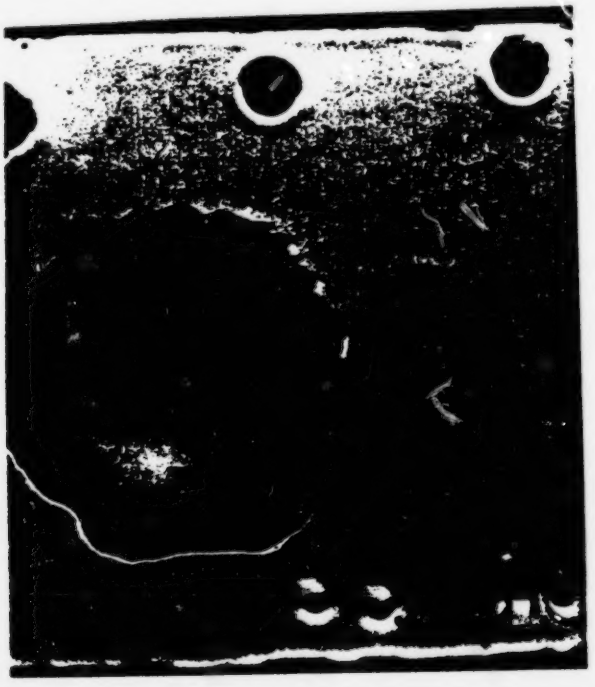
ANNEXE K (suite)



C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)

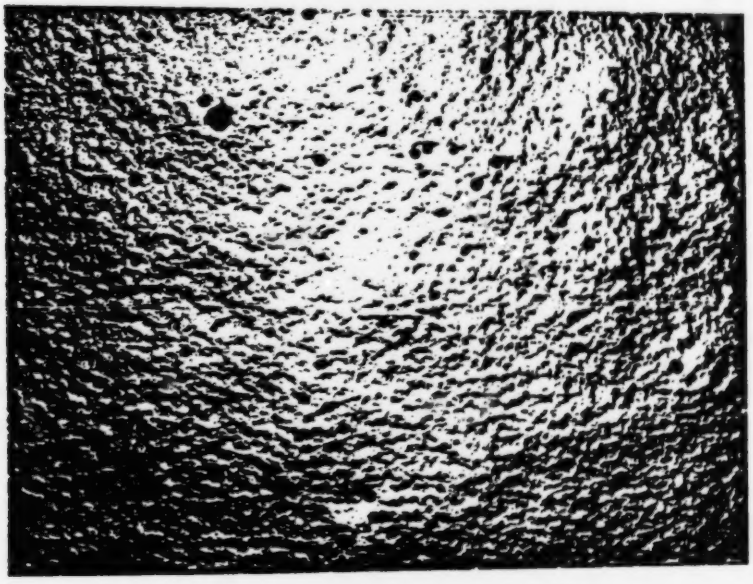
- Méthode d'émaillage: Direct-on electrostatique
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 715°C)



A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

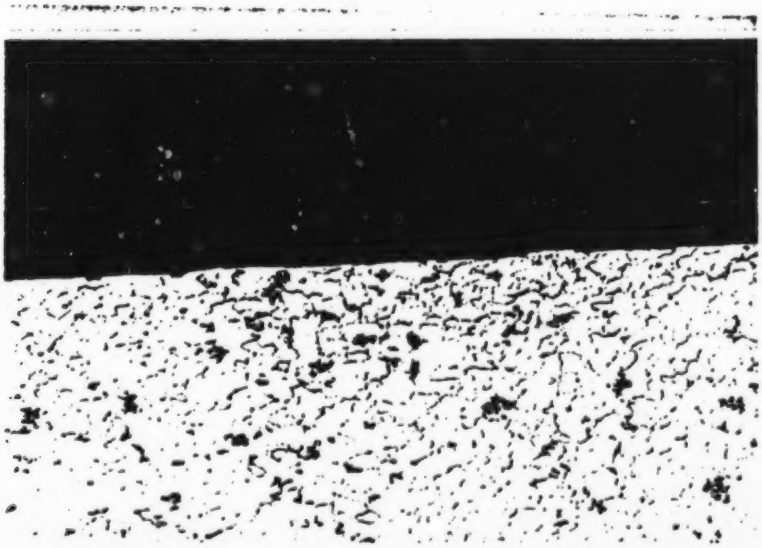


B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

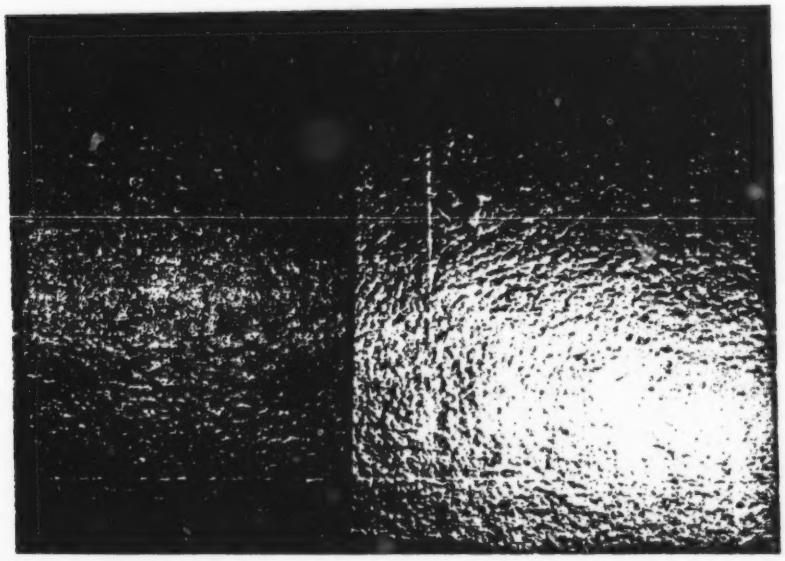
ANNEXE K (suite)

C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.



ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: Direct-on humide
- Variante d'acier : 1006 Calmé Al. (bob. 715°C)

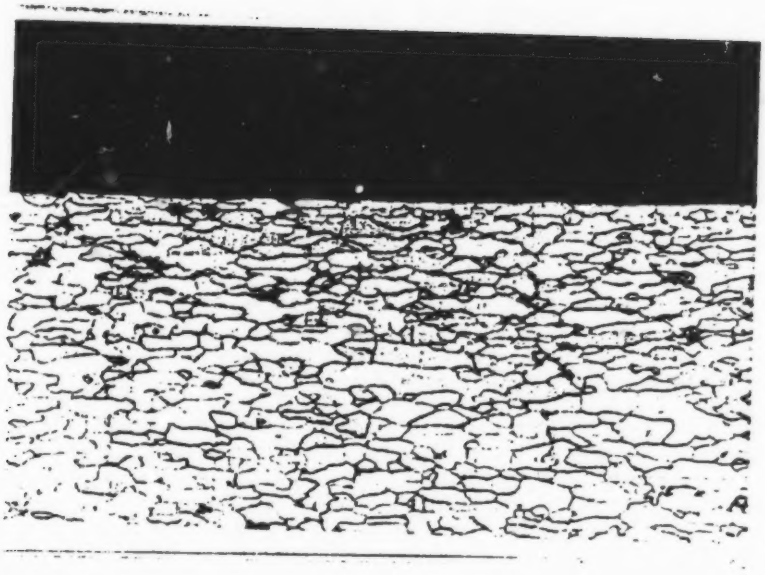
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

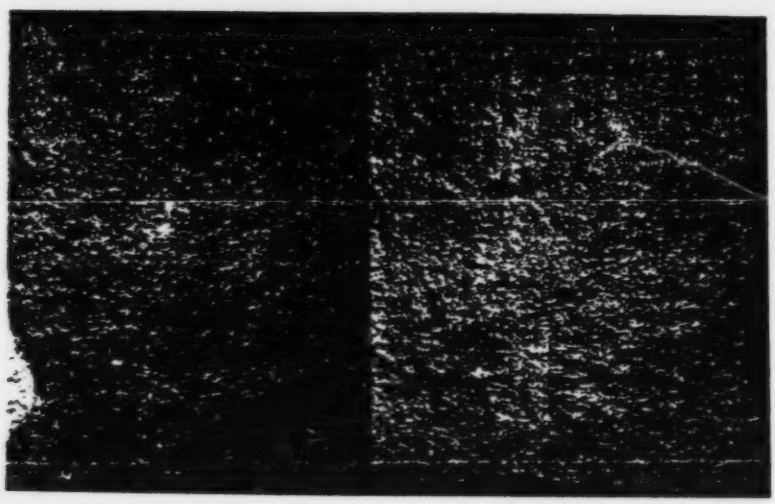
ANNEXE K (suite)



C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: B_7
- Variante d'acier : Effervescent bas-carbone

A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

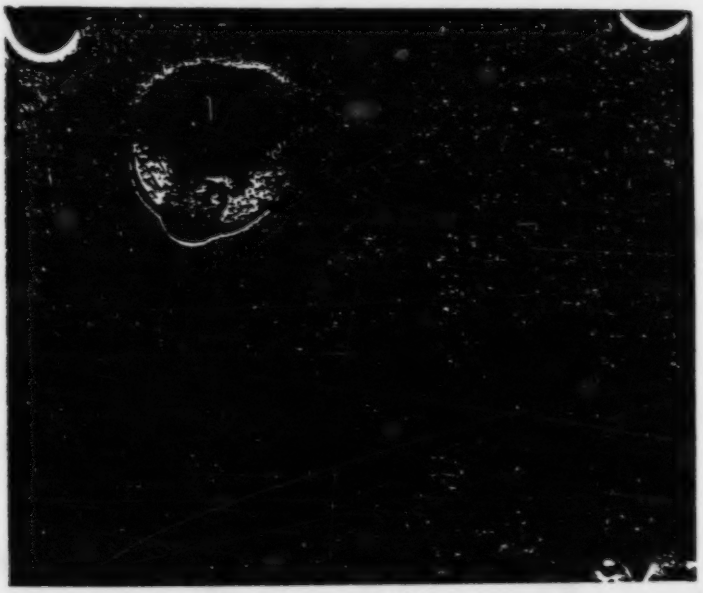
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

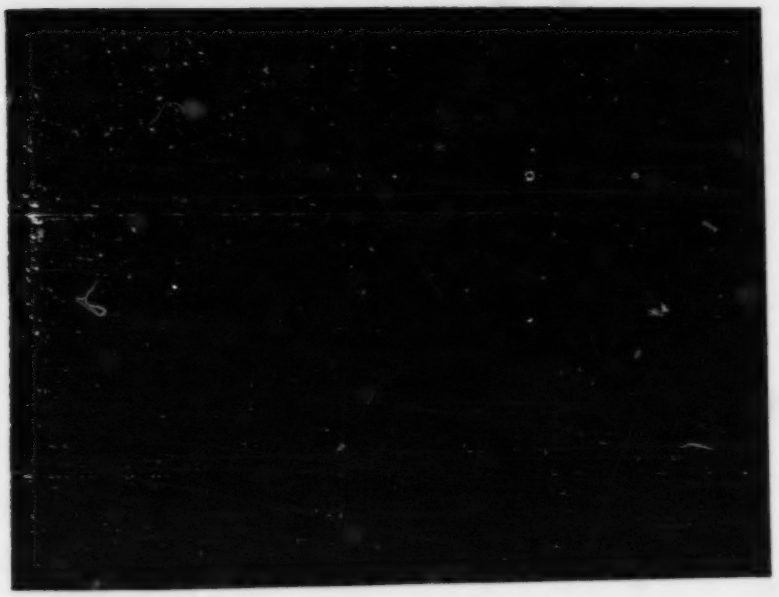
C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Uni-process "b"
- Variante d'acier : Effervescent bas-carbone



A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.

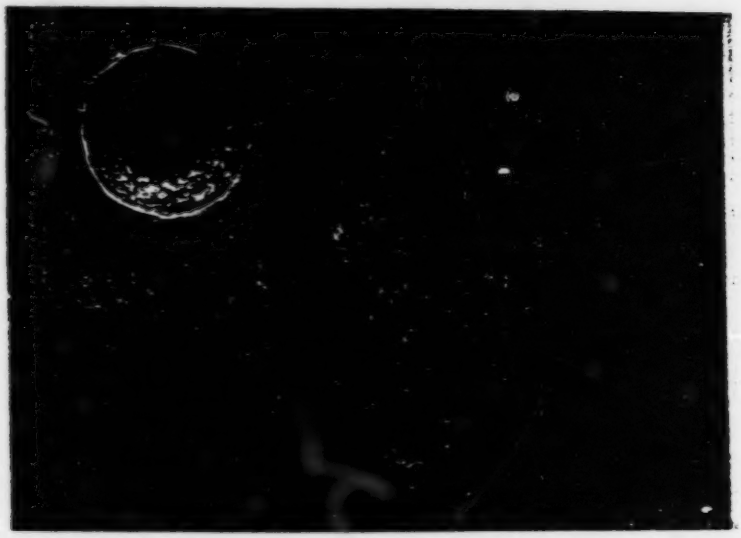


B- Microporosité de l'émail (6.5X)

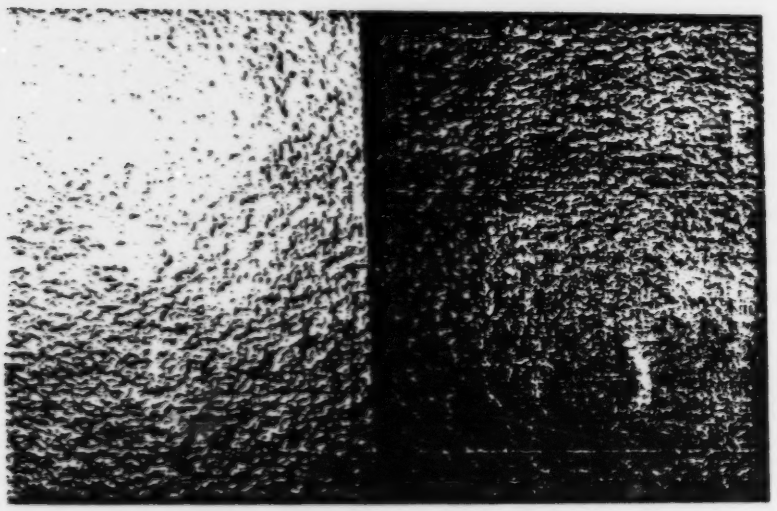
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Uni-process "a"
- Variante d'acier : Effervescent bas-carbone



A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.

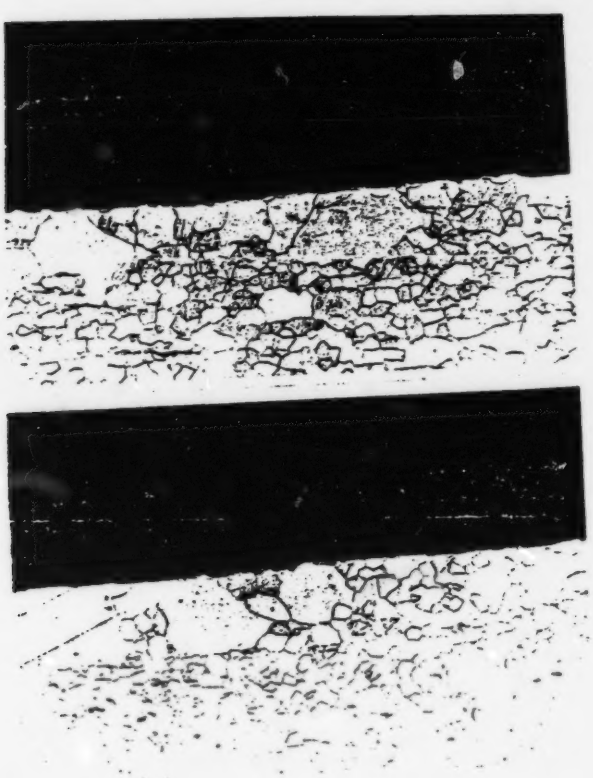


B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

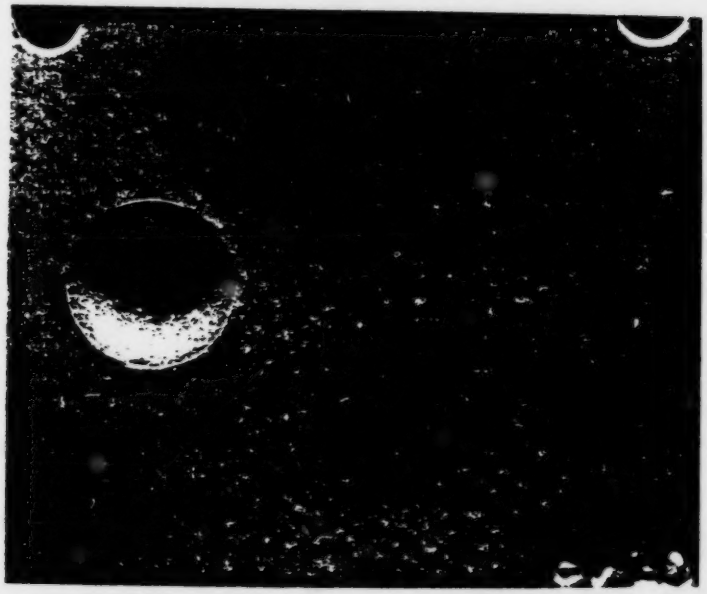
ANNEXE K (suite)

C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

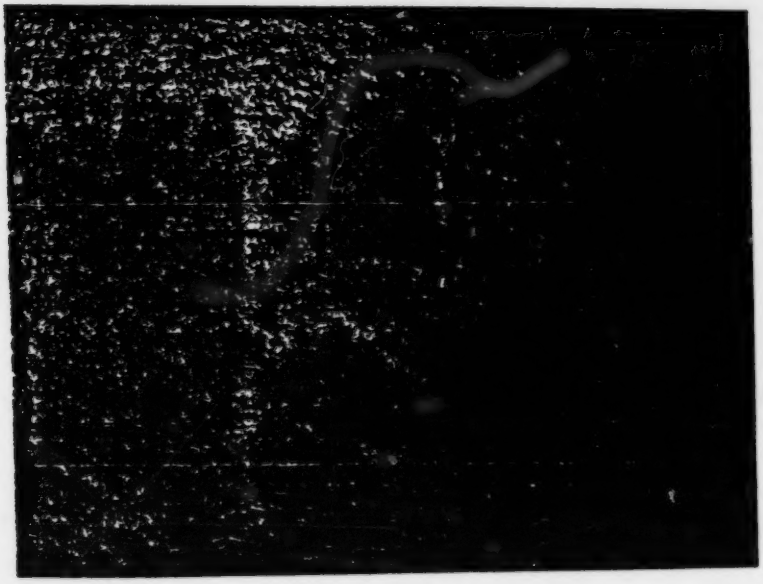


ANNEXE K (suite)

- Méthode d'émaillage: Direct-on electrostatique
- Variante d'acier : Effervescent bas-carbone



A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



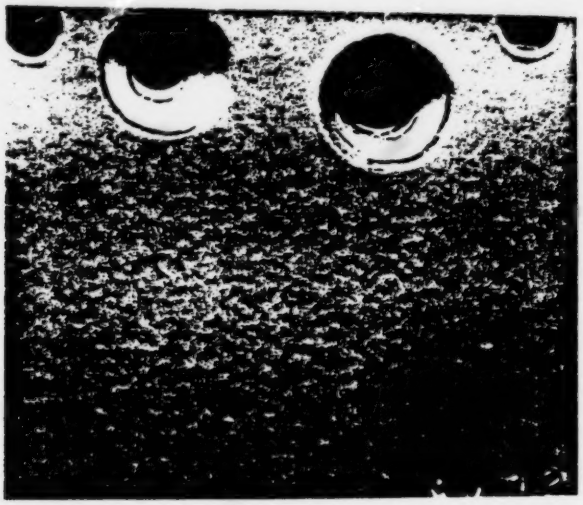
B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

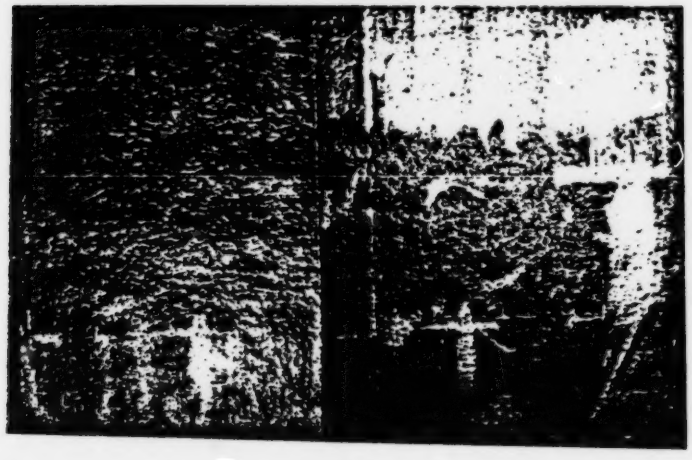
ANNEXE K (suite)

C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: Direct-on humide
- Variante d'acier : Effervescent bas-carbone



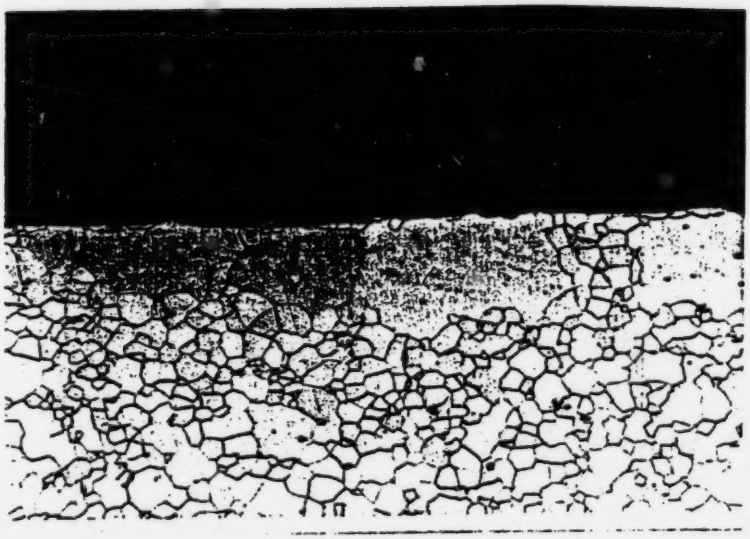
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



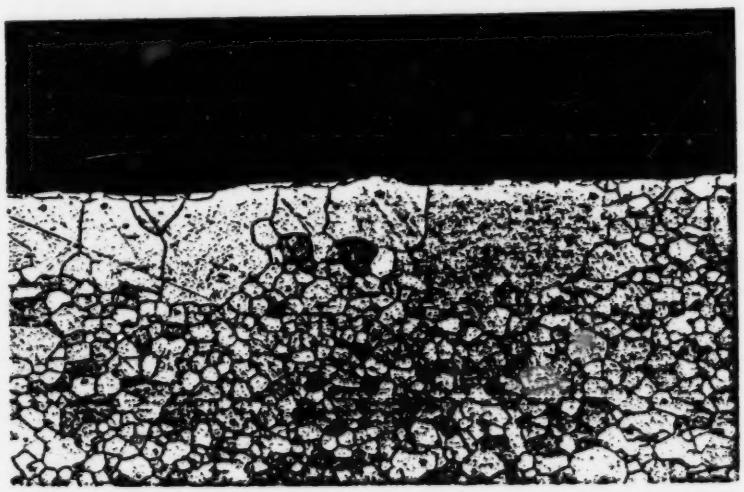
B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

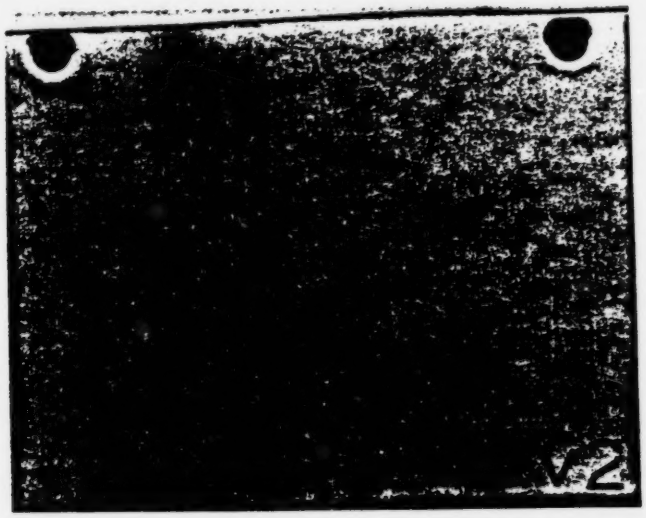
ANNEXE K (suite)



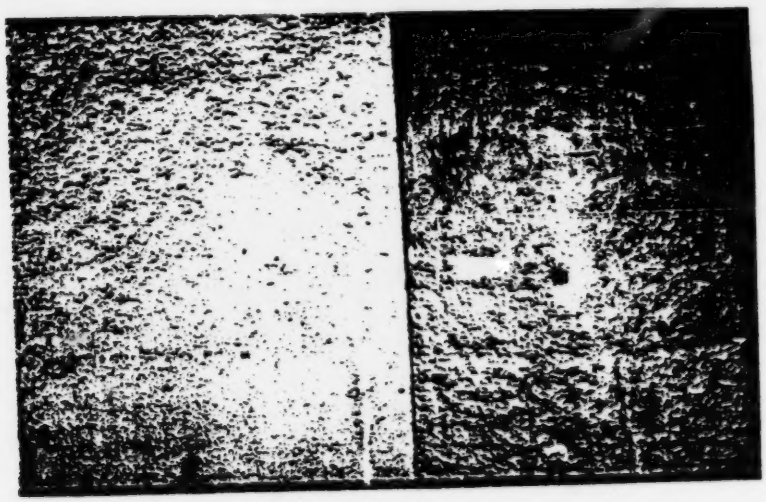
C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.



ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: B_7
- Variante d'acier : Effervescent décarburé



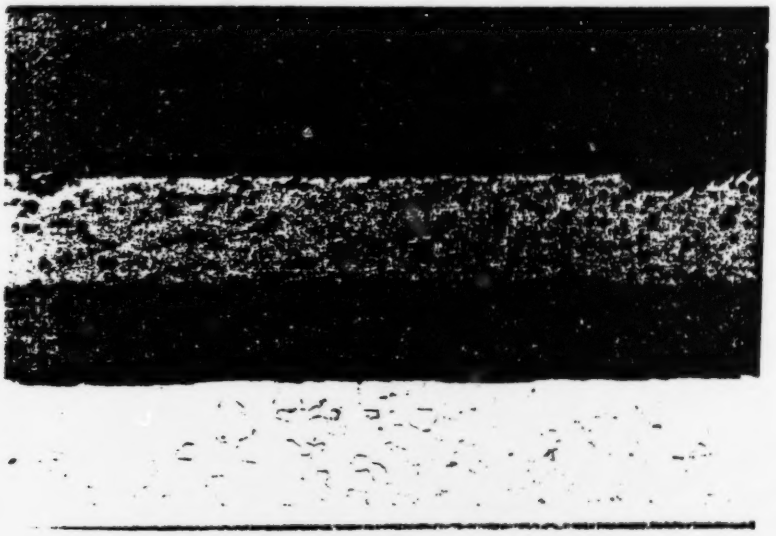
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



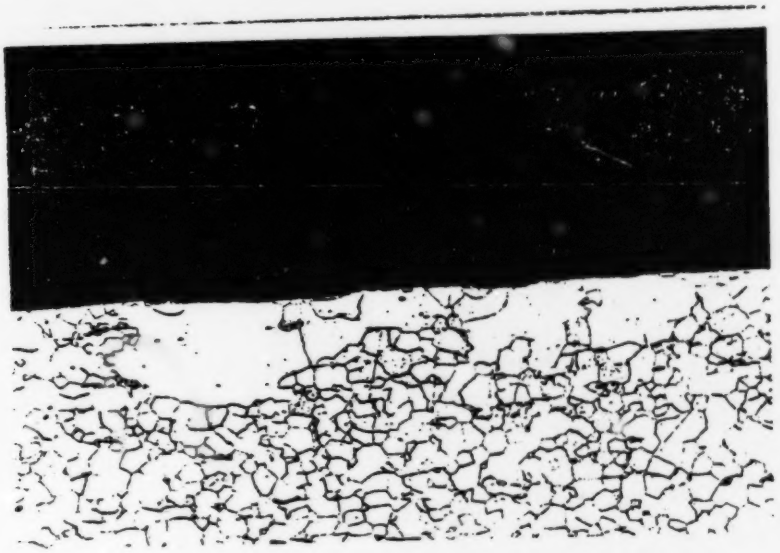
B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

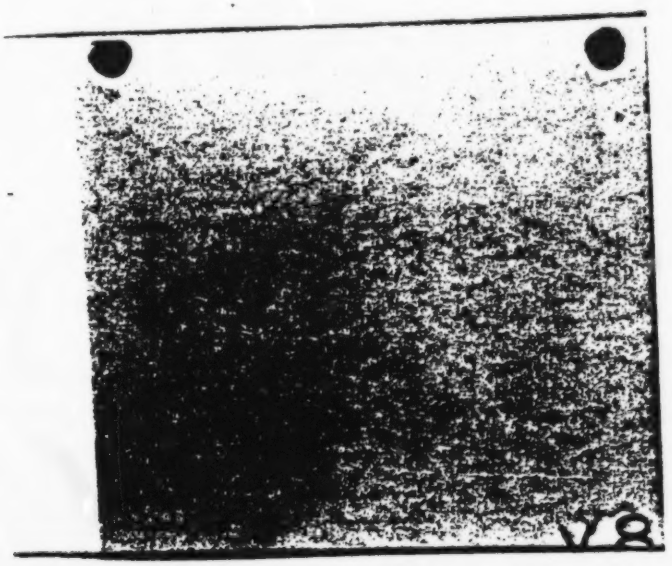
ANNEXE K (suite)



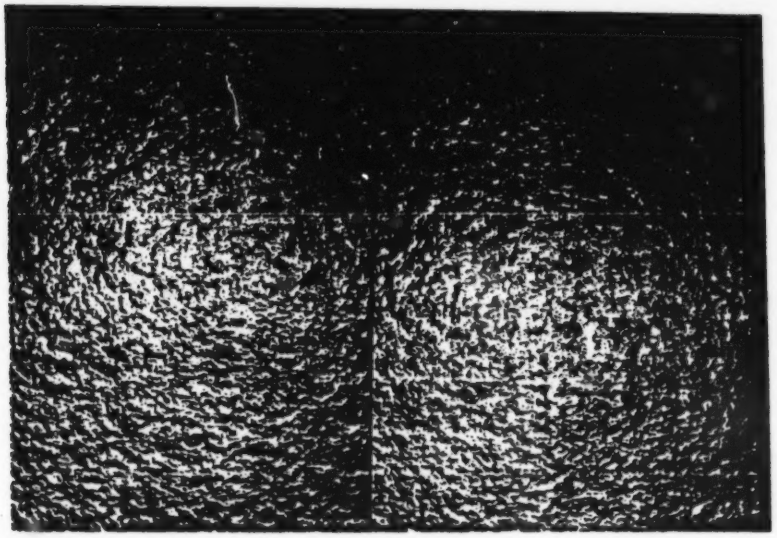
C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.



ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: Uni-Process "a"
- Variante d'acier : Effervescent décarburé



A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.

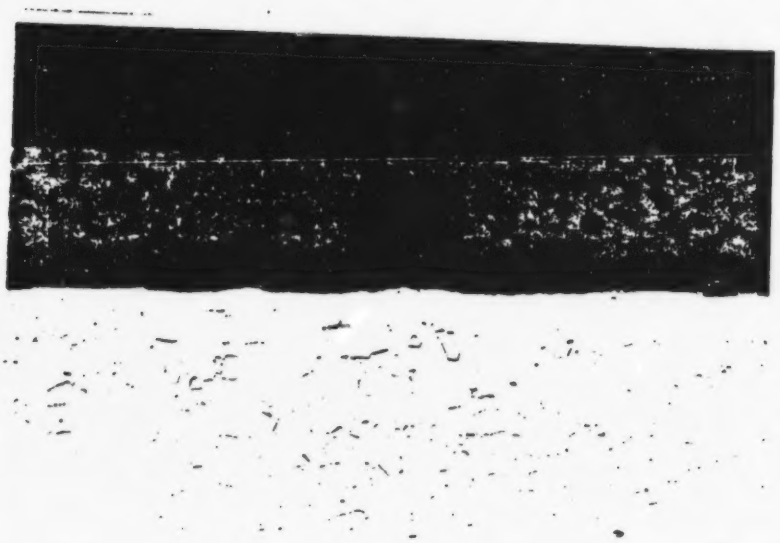


B- Microporosité de l'émail (6.5X)

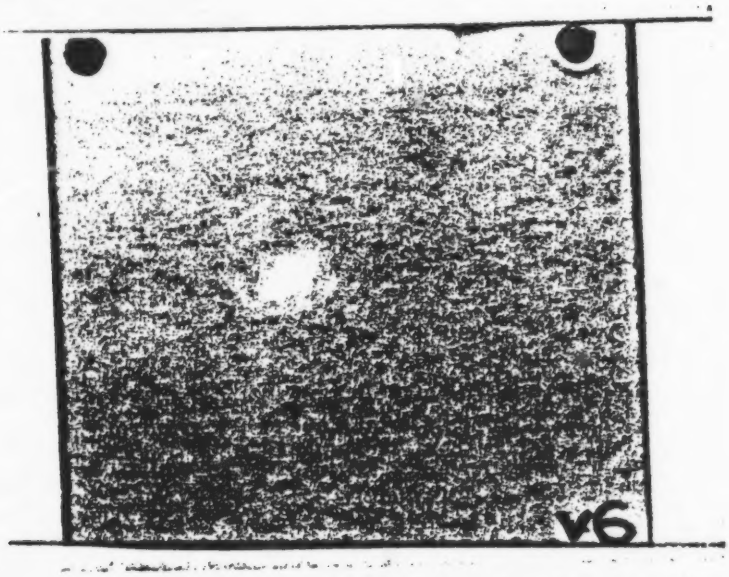
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

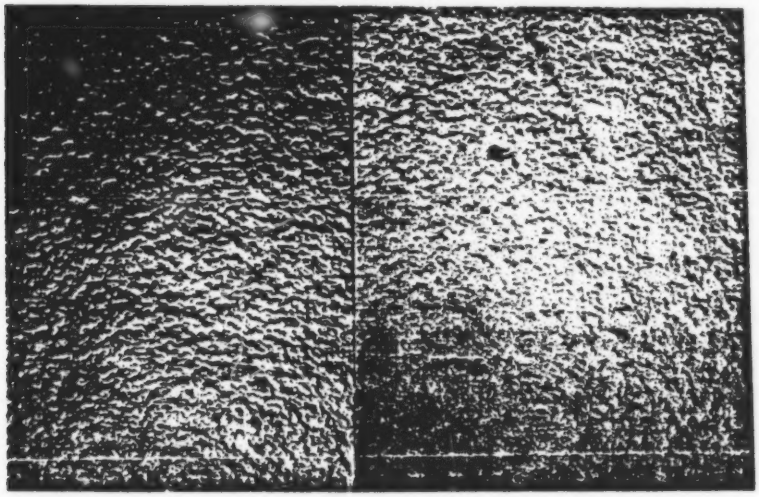
C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.



ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: Uni-Process "b"
- Variante d'acier : Effervescent décarburé



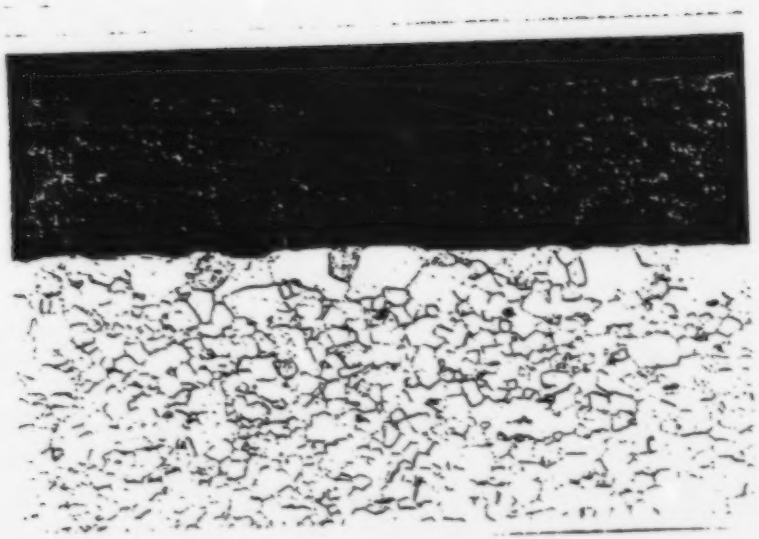
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

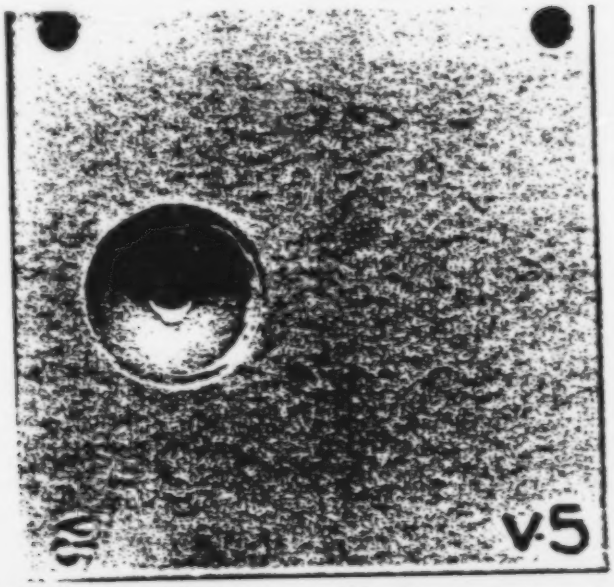
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

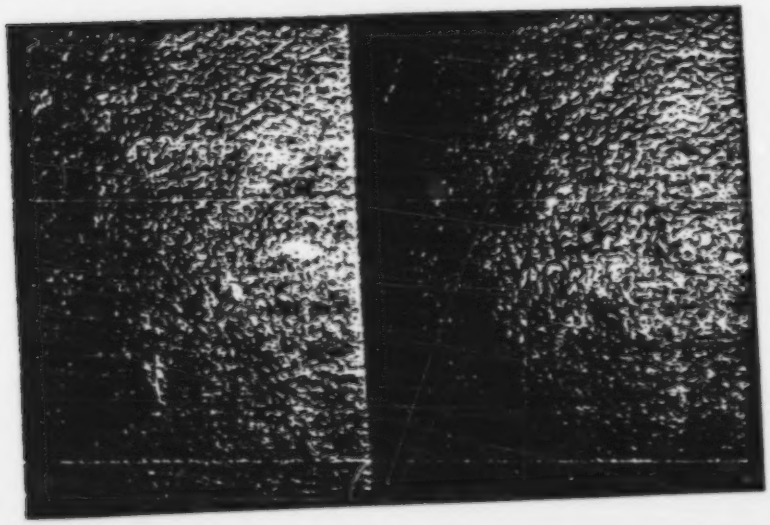


C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: Direct-on electrostatique
- Variante d'acier : Effervescent décarburé



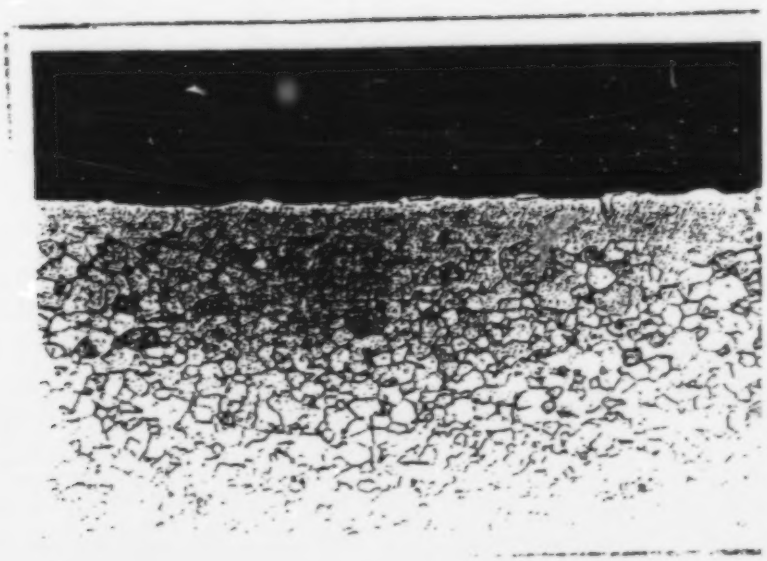
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

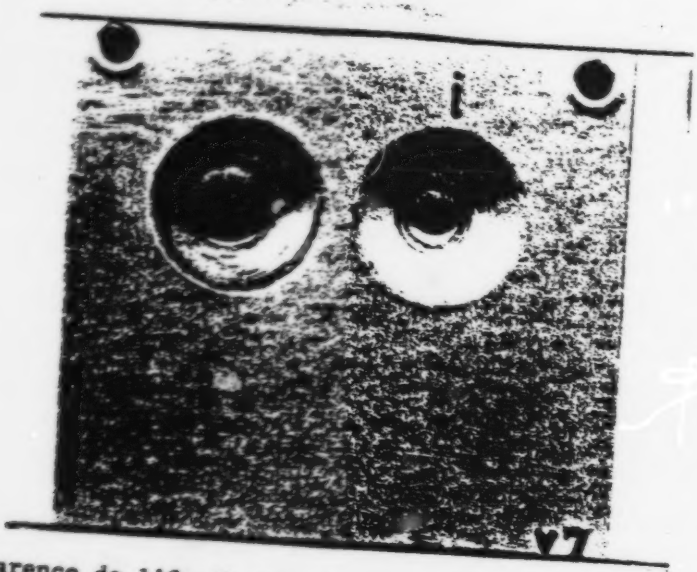
Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

ANNEXE K (suite)

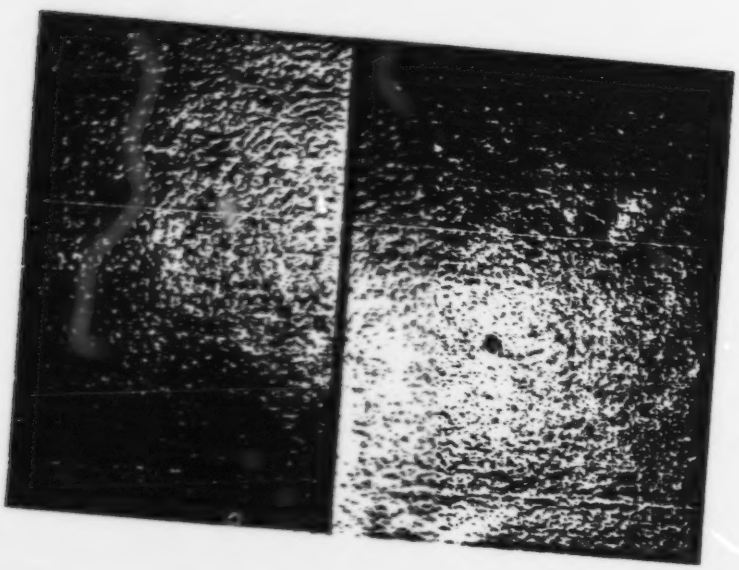


C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE K (suite)
- Méthode d'émaillage: Direct-on humide
- Variante d'acier : Effervescent décarburé



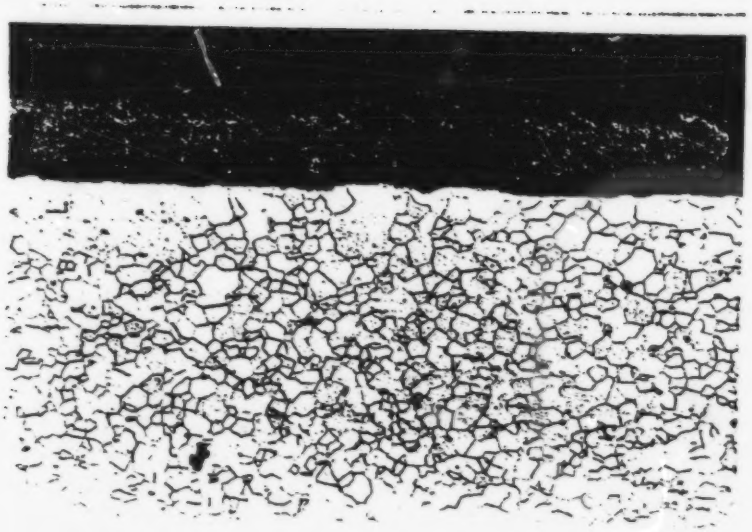
A- Apparence de l'émail avec illumination à contre-jour.



B- Microporosité de l'émail (6.5X)

Macrophotographie et microporosité des tôles d'acier émaillées.

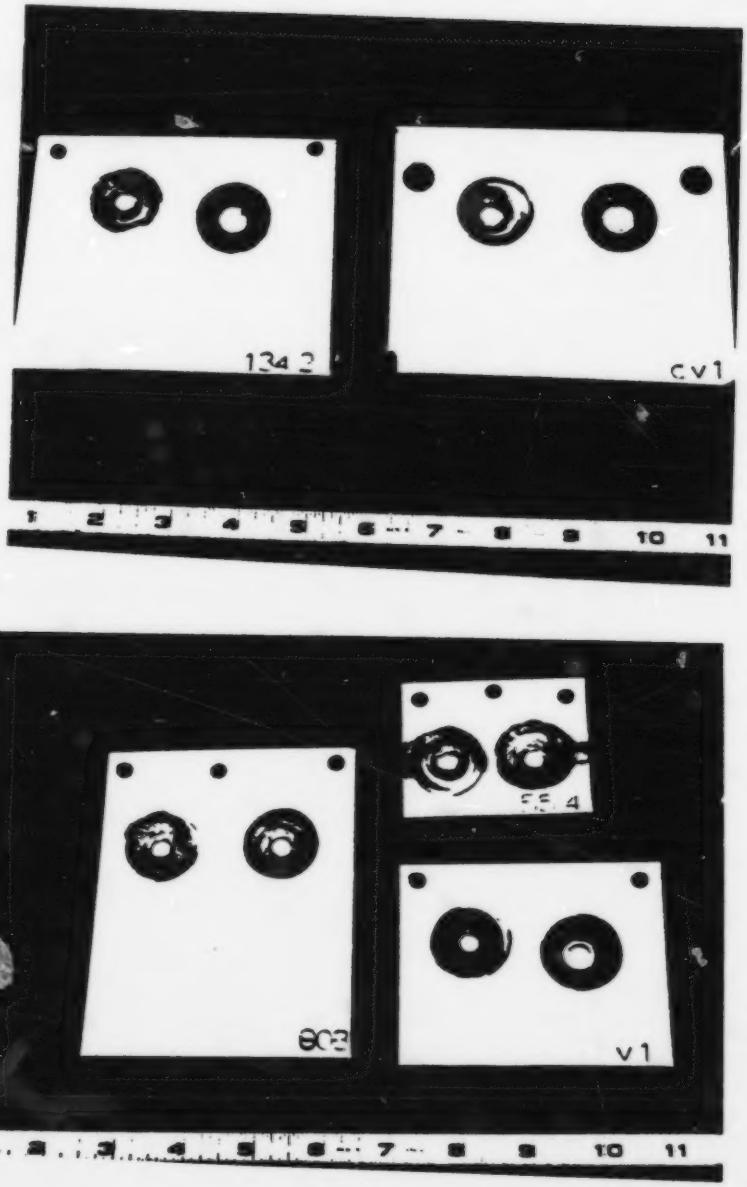
ANNEXE K (suite)



C- Microstructure du composite émail-acier montrée par une tranche à 90° de la pièce.

ANNEXE L

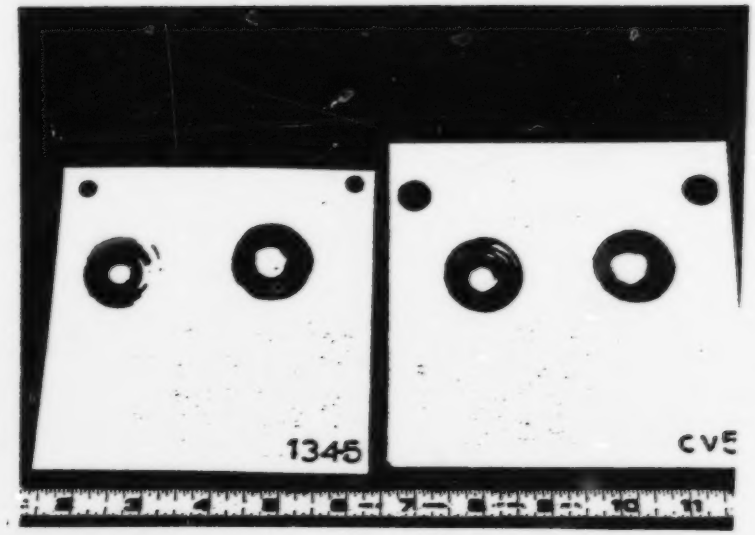
- Méthode d'émaillage: B_7

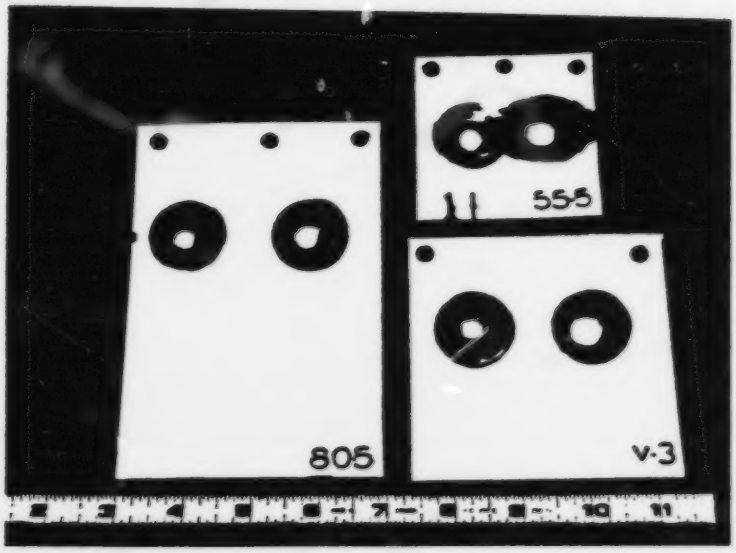


Macrophotographie montrant l'adhérence après impact des différents couples émail-acier.

ANNEXE L (suite)

- Méthode d'émaillage: Uni-Process "a"

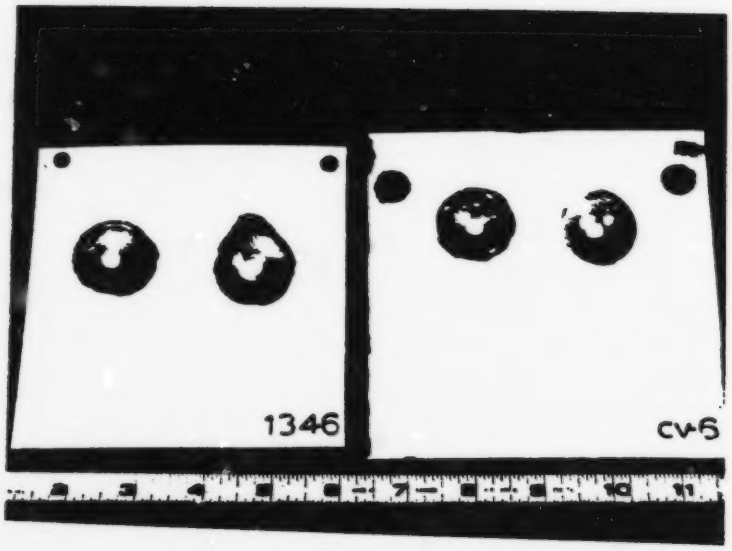


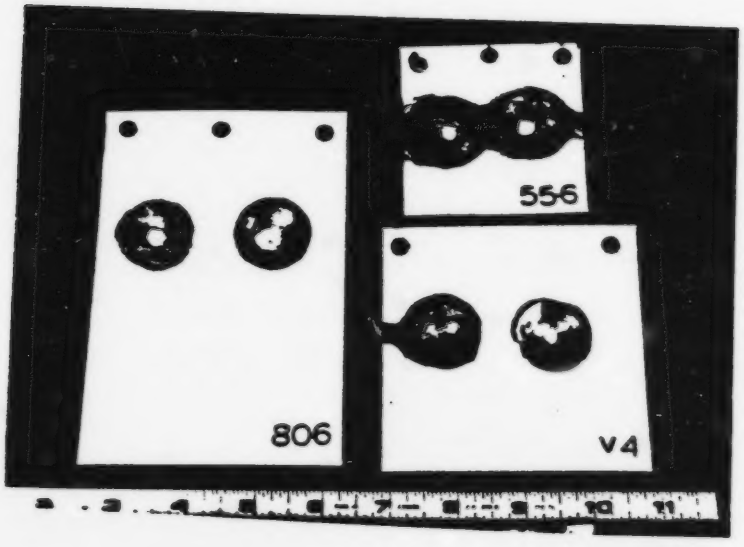


Macrophotographie montrant l'adhérence après impact des différents couples émail-acier.

ANNEXE L (suite)

- Méthode d'émaillage: Uni-Process "b"

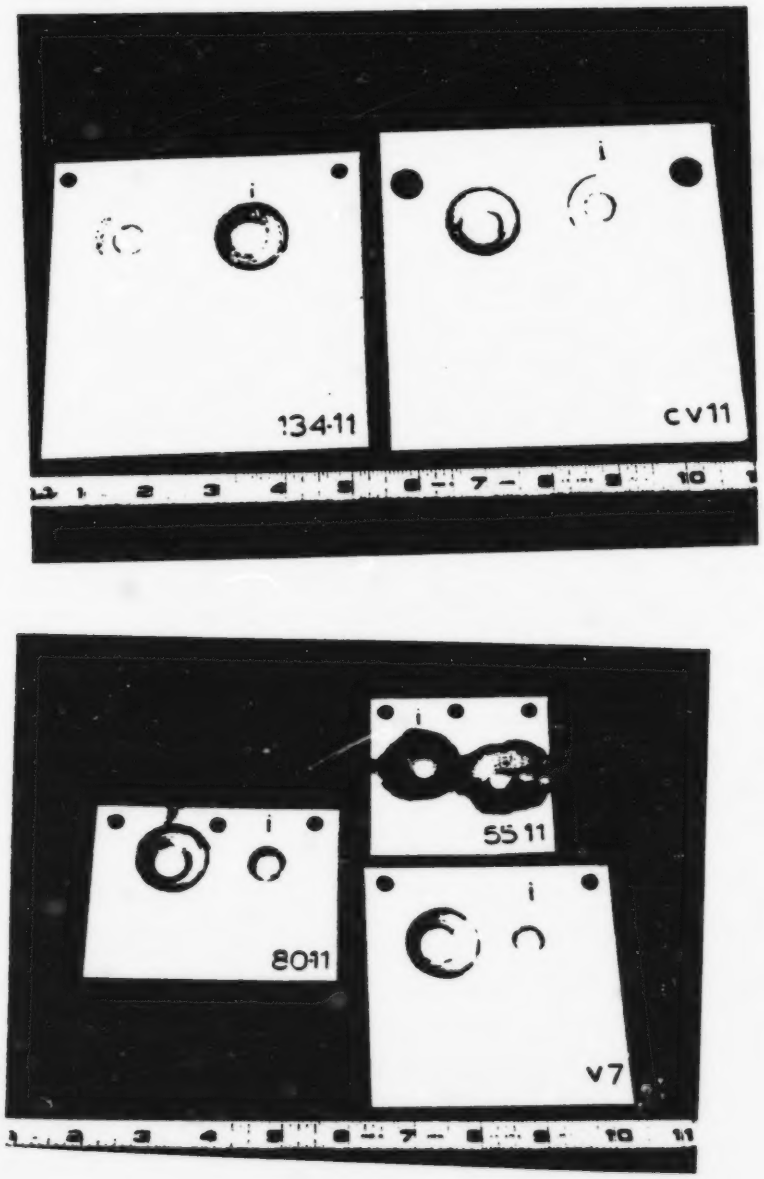




Macrophotographie montrant l'adhérence après impact des différents couples émail-acier.

ANNEXE L (suite)

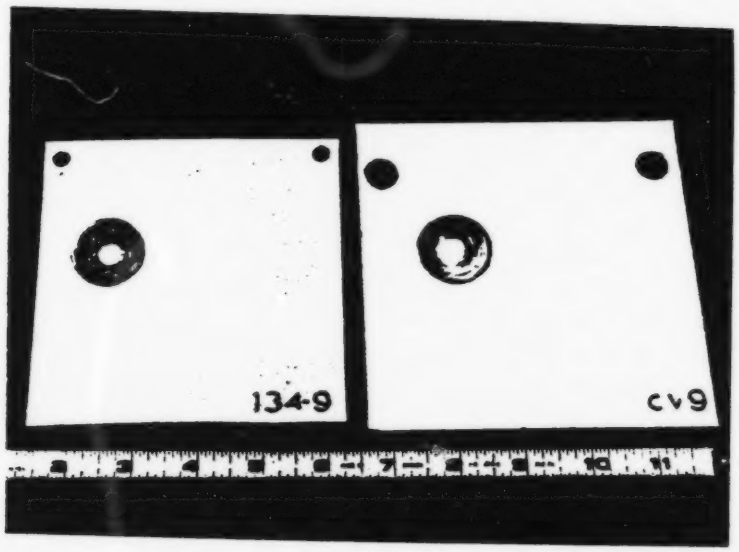
- Méthode d'émaillage: Direct-on humide

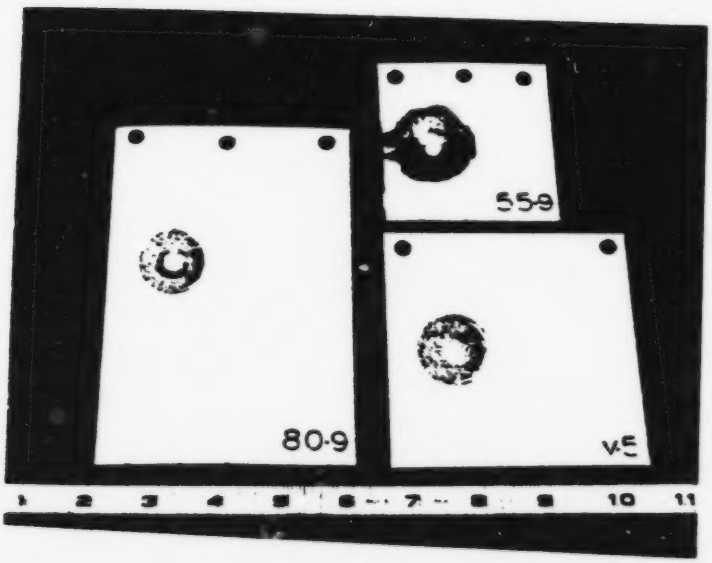


Macrophotographie montrant l'adhérence après impact
des différents couples émail-acier.

ANNEXE L (suite)

- Méthode d'émaillage: Direct-on electrostatique





Macrophotographie montrant l'adhérence après impact des différents couples émail-acier.

ANNEXE M

DÉTERMINATION DU RAPPORT D'ÉPAISSEUR D'ÉMAIL DE FINITION SUR ÉMAIL DE BASE POUR OBTENIR LES QUALITÉS D'ADHÉRENCE D'APPARENCE DE L'ÉMAIL

UNI-PROCESS SUR DES TÔLES PRE-ROUILLÉES

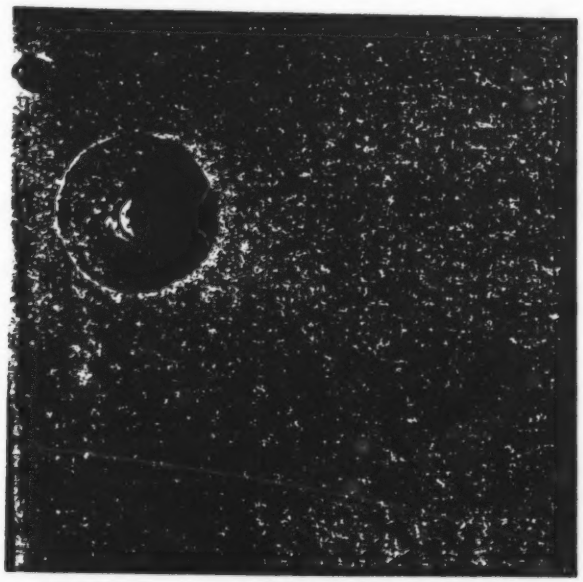
On a varié le rapport d'épaisseur d'émail de base et d'émail de finition pour trouver le meilleur couple esthétique-adhérence. On peut voir au tableau M-1 que même le rapport 1 pour 7 ne permet pas d'éliminer les points noirs de la surface de l'émail Uni-Process.

#IDENTIFICATION DE LA PLAQUE	POID D'ÉMAIL DE BASE (g)	POID D'ÉMAIL DE FINITION (g)
134-E	0.9	6.8
134-F	1.1	6.0
134-G	1.7	7.1
134-H	1.8	5.3
134-I	2.7	5.2
134-J	2.9	5.2
134-K	2.6	5.7
134-L	4.2	6.0

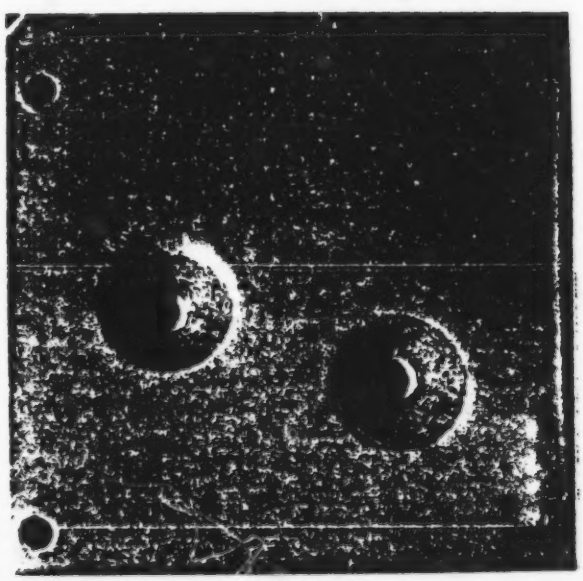
Tableau M-1: Modification du rapport émail de base sur émail de finition afin de déterminer son influence sur différentes tôles rouillées.

ANNEXE M (suite)

Efficacité de l'émail Uni-process à éliminer les défauts d'esthétique dûs aux caractéristiques de surface. On a modifié le rapport émail de base, émail de finition de l'émail déposé sur des tôles pré-rouillées, figures M et M-2.



134-E
r = 0.13

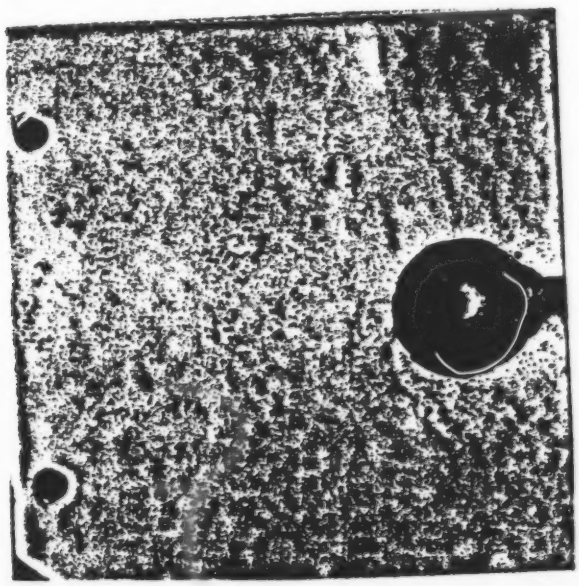


134-F
r = 0.18

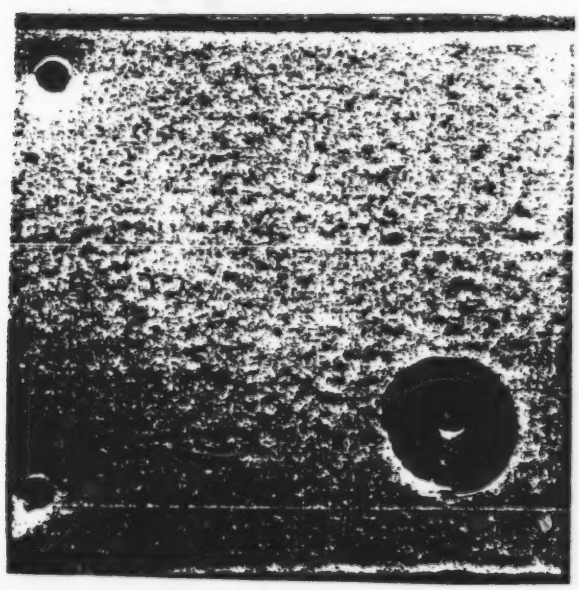
Figure M-1: Esthétique et adhérence de l'émail sur des tôles pré-rouillées (r = émail de base/émail de finition).

ANNEXE M (suite)

Efficacité de l'émail Uni-process à éliminer les défauts d'esthétique dûs aux caractéristiques de surface. On a modifié le rapport émail de base, émail de finition de l'émail déposé sur des tôles pré-rouillées, figures M-1 et M-2.



134-G
r = 0.24

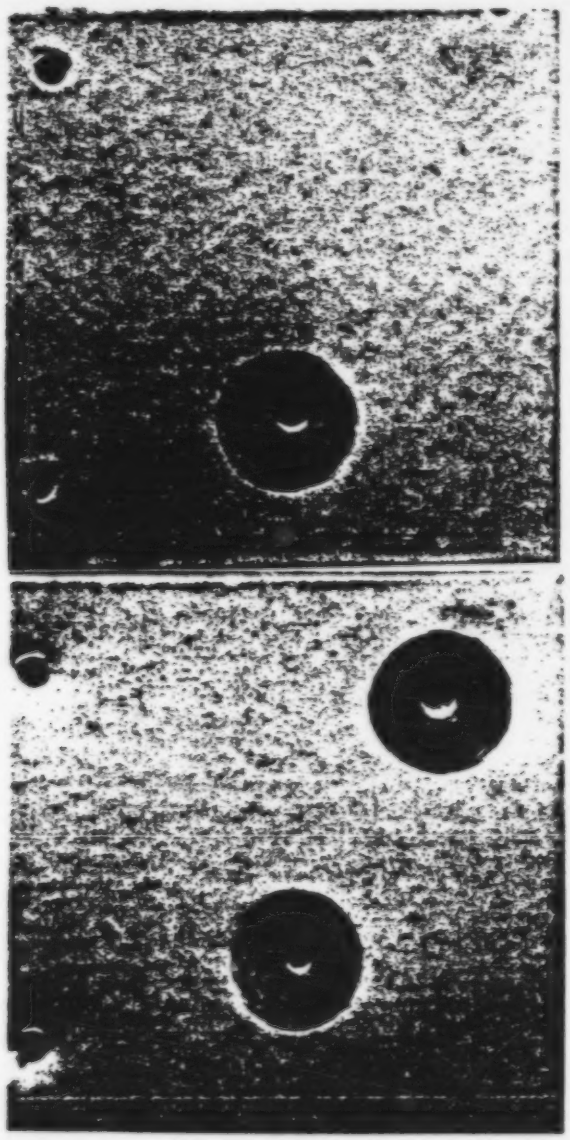


134-H
r = 0.34

Figure M-1 (suite): Esthétique et adhérence de l'émail sur des tôles pré-rouillées (r = émail de base/émail de finition).

ANNEXE M (suite)

Efficacité de l'émail Uni-process à éliminer les défauts d'esthétique dûs aux caractéristiques de surface. On a modifié le rapport émail de base, émail de finition de l'émail déposé sur des tôles pré-rouillées, figures M-1 et M-2.



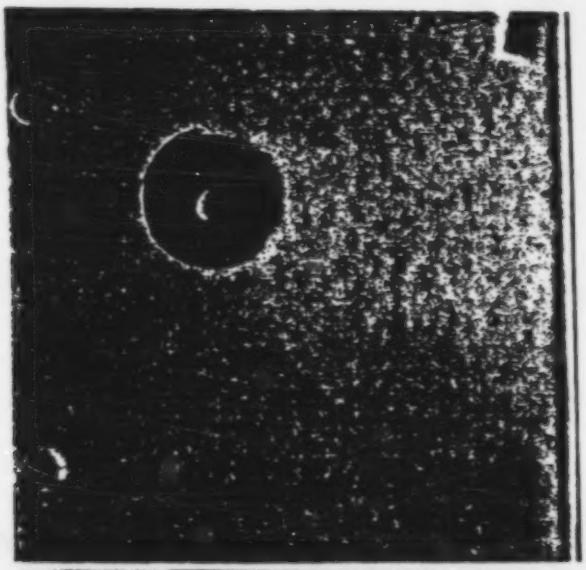
134-I
r = 0.52

134-J
r = 0.55

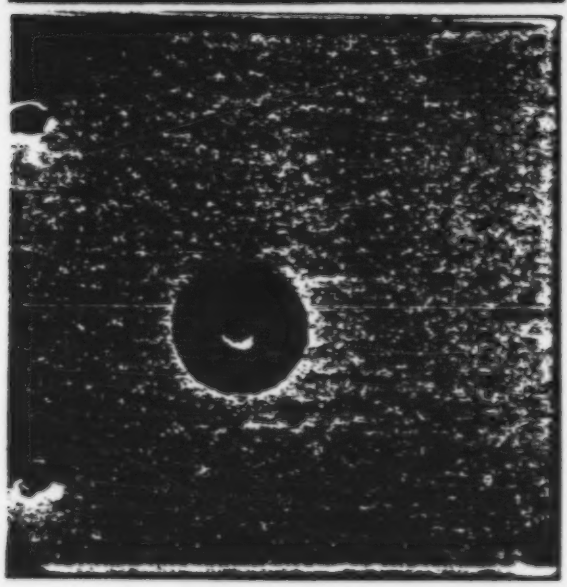
Figure M-1 (suite): Esthétique et adhérence de l'émail sur des tôles pré-rouillées (r = émail de base/émail de finition).

ANNEXE M (suite)

Efficacité de l'émail Uni-process à éliminer les défauts d'esthétique dûs aux caractéristiques de surface. On a modifié le rapport émail de base, émail de finition de l'émail déposé sur des tôles pré-rouillées, figures M-1 et M-2.



134-K
r = 0.45



134-L
r = 0.70

Figure M-1 (suite): Esthétique et adhérence de l'émail sur des tôles pré-rouillées (r = émail de base/émail de finition).

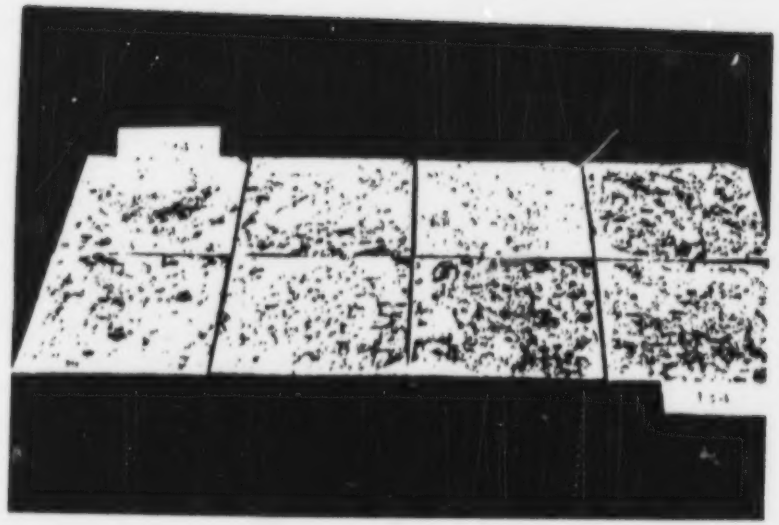


Figure M-2 Apparence des tôles rouillées avant l'émaillage.